ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

51. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

EINUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 242 Textfiguren

(Abgeschlossen Oktober–November 1928)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1928

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 4. Oktober 1928.

Seite

F. Hund, Bemerkung über die Eigenfunktionen des Kugelkreisels in der Quantenmechanik. (Eingegangen am 26. Juli 1928) 1

W. Elert, Über das Schwingungs- und Rotationsspektrum einer Molekel vom Typus CH_4. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1928) . . 6

L. S. Ornstein, H. C. Burger und **W. Kapuscinski,** Das Entstehen des He-Spektrums bei elektrischer Anregung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1928) 34

W. C. van Geel, Die Intensitäten „verbotener" Linien im Magnetfeld. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1928) 51

A. Zwaan, Intensitätsberechnungen beim beginnenden Paschen-Backeffekt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 20. Juli 1928) 62

Egon Lorenz, Über die Intensität der Röntgenspektrallinien, insbesondere der K-Serie des Aluminiums, in Abhängigkeit von der Röhrenspannung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1928) 71

Heinrich Kniepkamp, Über die Verwendbarkeit der Resonanzmethode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1928) 95

T. L. de Bruin, Über das Funkenspektrum des Argons. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1928) 108

C. J. Bakker, T. L. de Bruin und **P. Zeeman,** Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1928) 114

A. Predwoditelew, Über die absoluten Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle, welche bei der Dehydratation von Kristallhydraten herausfliegen. II. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1928) 136

Egil A. Hylleraas, Homöopolare Bindung beim angeregten Wasserstoffmolekül. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1928) 150

Mieczysław Jeżewski, Über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante der Körper in nematischer Phase (flüssige Kristalle). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1928) 159

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 12. Oktober 1928.

M. Born und **V. Fock,** Beweis des Adiabatensatzes. (Eingegangen am 1. August 1928) 165

M. Delbrück, Ergänzung zur Gruppentheorie der Terme. (Eingegangen am 6. August 1928) 181

Seite

R. d'E. Atkinson, Über Wiedervereinigung positiver Ionen mit freien Elektronen. (Göttinger Dissertation.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1928) 188

G. Gamow, Zur Quantentheorie des Atomkernes. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1928) 204

Ivar Waller, Über eine verallgemeinerte Streuungsformel. (Eingegangen am 9. Juli 1928) 213

J. Frenkel, Über die elektrische Oberflächenschicht der Metalle. (Eingegangen am 1. August 1928) 232

W. D. Kusnezow, Innere Reibung und Fließgrenze für Blei. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1928) 239

W. Schneider, Prüfung einiger Kristallarten auf piezoelektrischen Effekt. (Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe.) Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 3. August 1928) 263

Eligio Perucca, Ein gründliches Experiment über die Kontakttheorie der Triboelektrizität. — Voltaeffekt erster Art und elektrische Doppelschichten beim Kontakt. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1928) . . 268

R. Deaglio, Einfluß der Wasserhäute auf den Voltaeffekt. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1928) 279

L. Strum, Über eine mögliche Verallgemeinerung der Planckschen Strahlungsformel. (Eingegangen am 26. Juli 1928) 287

Witold Jazyna (Jacyno), Über den Umkehrpunkt zweiter Ordnung. (Bestimmung der T_0-Werte.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1928) . . 292

Berichtigung zu den Arbeiten von E. Hiedemann: „Über die Begünstigung des Auftretens der Balmerlinien durch Zusatz von Argon" und „Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs" 308

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 18. Oktober 1928.

Otto Erbacher und **Kurt Philipp,** Trennung und Reindarstellung von Radium D, Radium E und Polonium (Radium F). (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hahn-Meitner.) (Eingegangen am 21. August 1928) 309

M. Masima und **G. Sachs,** Leitfähigkeit und Kaltverformung. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1928) 321

Walter Weizel, Über das Bandenspektrum des Heliums. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) (Eingegangen am 1. September 1928) 328

Otto Klemperer, Über die Einsatzspannung des Geigerschen Spitzenzählers. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1928) 341

H. Zahn, Über das Leitvermögen von starken Elektrolyten für Hochfrequenzströme. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. September 1928) . . 350

W. Neumann, Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz. (Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1928) 355

Magdalena Forró, Über die Dispersion von Luft und Kohlendioxyd in dem Wellenlängenintervall von 600 bis 60 m. (Eingegangen am 20. August 1928) 374

Seite

Z. Gyulai und **D. Hartly,** Elektrische Leitfähigkeit verformter Steinsalzkristalle. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1928) 378

F. Skaupy, Strahlungsschutz und ökonomische Lichterzeugung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1928) 388

A. Petrikaln, Über den Ursprung des Lumineszenzleuchtens des Phosphors. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1928) 395

Joseph Nagy, Untersuchungen über die Atomebenenabstände der Gipskristalle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1928) 410

G. Schweikert, Über eine allgemeine physikalische Methode zur Zurückführung partieller Differentialgleichungen auf gewöhnliche. (Eingegangen am 16. August 1928) 413

Franz v. Körösy, Durchgang langsamer Elektronen durch Edelgase. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. August 1928) 420

A. Kühl, Zur visuellen Leistung von Fernrohren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Juli 1928) 429

Felix Joachim v. Wisniewski, Die Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder. II. (Eingegangen am 10. August 1928) 443

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 27. Oktober 1928.

L. A. Sommer, Die quantentheoretische Deutung der grünen Nordlichtlinie auf Grund interferometrischer Zeemaneffektmessung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1928) 451

Erik Ekefors, Das Spektrum von Al im extremen Ultraviolett. Mit 9 Abbild. (Eingegangen am 23. August 1928) 471

Karl Becker, Die Kristallstruktur und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung. Osram-Konzern, Berlin O 17.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1928) 481

H. A. Stuart, Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. II. Ergebnisse für Äthyläther, Methyläther, Äthylenoxyd und Aceton. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 28. Juli 1928) 490

A. Carrelli, Peter Pringsheim und **B. Rosen,** Über den Ramaneffekt an wässerigen Lösungen und über den Polarisationszustand der Linien des Ramaneffekts. (Eingegangen am 9. August 1928) 511

A. E. van Arkel und **M. G. van Bruggen,** Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium. II. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1928) 520

A. E. van Arkel und **J. J. A. Ploos van Amstel,** Rekristallisationserscheinungen beim Zinn. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1928) 534

W. G. Burgers und **J. C. M. Basart,** Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen. I. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Bearbeitungsrekristallisation nach schwacher Deformation bilden. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1928) 545

G. J. Sizoo, Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Eisen. (Eingegangen am 28. August 1928) . . 557

J. Koenigsberger, Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß naher Metallwände. (Antwort auf die Erwiderung von Herrn E. Rüchardt.) (Eingegangen am 12. Juli 1928) 565

Seite

E. Rüchardt, Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit des Herrn J. Koenigsberger. (Eingegangen am 18. Juli 1928) 570

N. v. Raschevsky, Über Gleichgewichte in Systemen, welche flächenhaft verteilte Phasen enthalten, im Zusammenhang mit der Frage nach der spontanen Oberflächenvergrößerung von mikroskopischen Gebilden. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1928) 571

V. Fréedericksz und **A. Schechter,** Notiz zur Frage nach der Berechnung der Aberration und der Parallaxe in Einsteins, de Sitters und Friedmanns Welten in der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 14. August 1928) 584

G. Wataghin, Versuch einer korpuskularen Theorie der Interferenz und Beugung. (Eingegangen am 14. August 1928) 593

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 2. November 1928.

O. Oldenberg, Über ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1928) 605

W. Bothe, Bemerkung über die Reichweite von Atomtrümmern. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1928) 613

O. v. Auwers, Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit von Kohle. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Greifswald.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1928) 618

H. C. Burger und **P. H. van Cittert,** Verbreiterung von Spektrallinien durch Selbstabsorption. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 12 Abbild. (Eingegangen am 6. September 1928) 638

E. Grüneisen, Zum Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz. Versuch einer Deutung der isothermen Geraden. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1928) 652

Gerhard Kirsch und **Hans Pettersson,** Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1928) 669

I. Maslakowez, Zur Lichtabsorption in Kristallen bei spurenweiser Anwesenheit von Fremdionen. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1928) 696

Hermann Brück, Über die wellenmechanische Berechnung von Gitterkräften und die Bestimmung von Ionengrößen, Kompressibilitäten und Gitterenergien bei einfachen Salzen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. August 1928) 707

Hikoroku Shoji, Über den Bauschingereffekt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. August 1928) 728

G. I. Pokrowski, Zur Frage nach einer oberen Grenze für die Energiedichte. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. September 1928) 730

G. I. Pokrowski, Zur Frage nach der Struktur der Zeit. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. September 1928) 737

Seite

G. von Gleich, Zur Lichtablenkung in der Nähe der Sonne. (Eingegangen am 11. September 1928) 740

O. v. Auwers und **H. Weinnoldt,** Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen. Bemerkung zu der gleichlautenden Arbeit von A. Kussmann und B. Scharnow. (Eingegangen am 9. August 1928) 754

A. Kussmann und **B. Scharnow,** Notiz zu obiger Bemerkung. (Eingegangen am 9. Oktober 1928) 757

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 12. November 1928.

F. Hund, Zur Deutung der Molekelspektren. IV. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1928) 759

J. Eggert und **W. Noddack,** Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1928) 796

W. Heitler, Zur Gruppentheorie der Wechselwirkung von Atomen. (Eingegangen am 13. September 1928) 805

E. Fues, Das Vektorgerüst des Atoms nach der Quantenmechanik. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1928) 817

Hans Lessheim, Zur Quantentheorie der Molekülbildung. (Eingegangen am 14. August 1928) 828

P. Lasareff und **P. Pavlov,** Über die Anwendung des Nernstschen Gesetzes der Reizung auf die hemmende Wirkung der Nerven. (Eingegangen am 13. September 1928) 842

J. v. Neumann und **E. Wigner,** Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons. (Eingegangen am 19. Juni 1928) 844

E. Wigner und **E. E. Witmer,** Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1928) 859

Tokio Takeuchi, Eine neue Deutung der Wellengleichung der Materie. (Eingegangen am 10. September 1928) 887

Ernst Bengtsson, Über die Bandenspektra von Aluminiumhydrid. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. September 1928) 889

K. Schaposchnikow, Eine mögliche Ableitung der Planckschen Strahlungsformel. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1928) . . . 895

Werner Kolhörster, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Steinke. (Eingegangen am 15. September 1928) 899

Autorenregister 901

Bemerkung über die Eigenfunktionen des Kugelkreisels in der Quantenmechanik.

Von **F. Hund** in Rostock.

(Eingegangen am 26. Juli 1928.)

Die von Reiche und Rademacher angegebenen Eigenfunktionen des Kugelkreisels $u(\vartheta\,\psi\,\varphi)$ entsprechen den ganzen rationalen Lösungen geraden Grades der vierdimensionalen Potentialgleichung $\Delta V = 0$.

Bei der Untersuchung der Rotationsterme einer Molekel vom Typus CH_4 (Tetraedersymmetrie)* in bezug auf ihre Symmetriecharaktere kommt es an auf eine Beziehung zwischen den Eigenfunktionen eines Kreisels mit drei gleichen Trägheitsmomenten (Kugelkreisel) und der Symmetrie des Tetraeders. Die Schreibweise $u(\vartheta\,\psi\,\varphi)$ dieser Funktionen als abhängig von den Eulerschen Winkeln läßt zwar leicht erkennen, wie sie sich bei den zweizähligen Drehungen des Tetraeders ändern; für eine Betrachtung der dreizähligen Drehungen ist sie aber sehr unzweckmäßig. Man kann jedoch für die Eigenfunktionen eine sehr symmetrische Darstellung erhalten, wenn man die schon in der klassischen Mechanik** benutzten „Quaternionenelemente" als Variable benutzt***.

Die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels sind von Reiche und Rademacher**** als Funktionen der Eulerschen Winkel angegeben worden; sie lassen sich durch die unabhängigen Funktionen

$$u(\vartheta\,\psi\,\varphi) = \sin^d\frac{\vartheta}{2}\cos^s\frac{\vartheta}{2}\cdot F\left(-\varrho,\ 1+\varrho+s+d,\ 1+d,\ \sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)\cdot e^{i(\sigma\psi+\tau\varphi)} \qquad (1)$$

darstellen, wo ϱ, σ, τ ganze Zahlen sind und $\varrho \geqq 0$, $s = |\sigma+\tau|$, $d = |\sigma-\tau|$ ist; F bedeutet die hypergeometrische Reihe oder das Jacobische Polynom $G_\varrho(1+s+d,\ 1+d,\ \sin^2\vartheta/2)$ in der üblichen Bezeichnung†. Die Koordinaten ϑ und ψ bestimmen dabei die Lage der Symmetrieachse des Kreisels. Für den Fall des Kugelkreisels

* Vgl. die folgende Arbeit von W. Elert.

** Vgl. z. B. F. Klein und A. Sommerfeld, Theorie des Kreisels I und II, 1897/98.

*** Siehe auch F. Hund, Göttinger Nachrichten, math.-phys. Kl. 1927, S. 465.

**** F. Reiche (mit einem mathematischen Anhang von H. Rademacher), ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926.

† Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 74. Berlin 1924.

wird diese Achse unbestimmt. Alle Eigenfunktionen, die zu gleichem $j = \varrho + \frac{s+d}{2}$ gehören, haben dann gleichen Eigenwert.

Wenn man statt der Eulerschen Winkel ϑ, ψ, φ und einer vierten Koordinaten r von willkürlichem Wert die vier „Quaternionenelemente“

$$\left.\begin{aligned} \xi &= r \sin\frac{\vartheta}{2} \sin\frac{\varphi-\psi}{2}, \\ \eta &= r \sin\frac{\vartheta}{2} \cos\frac{\varphi-\psi}{2}, \\ \zeta &= r \cos\frac{\vartheta}{2} \sin\frac{\varphi+\psi}{2}, \\ \chi &= r \cos\frac{\vartheta}{2} \cos\frac{\varphi+\psi}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

einführt, so kann man die kinetische Energie des Kugelkreisels in der Form schreiben*

$$\frac{m}{2}(\dot\xi^2 + \dot\eta^2 + \dot\zeta + \dot\chi^2); \tag{3}$$

dieser Ausdruck geht nämlich genau in den bekannten Ausdruck für die kinetische Energie des Kugelkreisels über, wenn man die Substitution (2) anwendet, r konstant setzt und mr^2 als Trägheitsmoment ansieht. Dies heißt aber: die Bewegung des Kugelkreisels ist identisch mit der Bewegung eines Massenpunktes im vierdimensionalen Raume, der an einen festen Abstand r von einem festen Punkt gebunden ist (Klein und Sommerfeld)*.

Wir wollen jetzt eine heuristische Betrachtung anstellen, indem wir diese Bewegung im vierdimensionalen $(\xi\,\eta\,\zeta\,\chi)$-Raume in eine Quantenmechanik übersetzen, die der im dreidimensionalen gültigen analog ist. Die Bindung an den festen Abstand verwirklichen wir durch die Annahme einer potentiellen Energie $U(r)$, die für einen bestimmten Wert von r ein scharfes Minimum hat. Die klassische Bewegungsgleichung lautet dann

$$\frac{1}{2m}(p_\xi^2 + p_\eta^2 + p_\zeta^2 + p_\chi^2) + U(r) = W$$

und die Schrödingersche Differentialgleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial\zeta^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial\chi^2}\right) + (W-U)\,v = 0,$$

* F. Klein und A. Sommerfeld, l. c. II, S. 495.

oder abgekürzt

$$\Delta v + \varepsilon (W - U) v = 0.$$

Diese Gleichung läßt sich sehr leicht erfüllen, wenn man

$$v = g(r)\, V(\xi, \eta, \zeta, \chi); \quad V = f(r)\, u(\vartheta, \psi, \varphi)$$

setzt, dann ist

$$\Delta v = g \Delta V + V \Delta g + 2 \operatorname{grad} g \operatorname{grad} V = g \Delta V + V \Delta g + 2 \frac{g' f'}{f} V,$$

und die Differentialgleichung lautet

$$g \Delta V + V \left\{ \Delta f + 2 \frac{g' f'}{f} + \varepsilon (U - W) \right\} = 0.$$

Sie wird gelöst, indem man Lösungen V der Gleichung $\Delta V = 0$ aufsucht und dann g so bestimmt, daß der Inhalt der Klammer $\{\}$ verschwindet. Setzen wir also in den Lösungen

$$V = f(r)\, u(\vartheta\, \psi\, \varphi) \tag{4}$$

r konstant, so erwarten wir, daß wir in den u Eigenfunktionen des Kugelkreisels vor uns haben.

Den strengen Beweis führen wir folgendermaßen. Mittels der Substitution (2) geht das Linienelement

$$ds^2 = d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2 + d\chi^2$$

in

$$ds^2 = dr^2 + \frac{r^2}{4} (d\vartheta^2 + d\psi^2 + d\varphi^2 + 2 \cos\vartheta\, d\psi\, d\varphi)$$

über; die Determinante der Koeffizienten g_{ik} dieser Form ist

$$g = \left(\frac{r^3}{8} \sin\vartheta\right)^2$$

und das System der g^{ik} wird

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{4}{r^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{r^2 \sin^2\vartheta} & -\frac{4\cos\vartheta}{r^2 \sin^2\vartheta} \\ 0 & 0 & -\frac{4\cos\vartheta}{r^2 \sin^2\vartheta} & \frac{4}{r^2 \sin^2\vartheta} \end{vmatrix}.$$

Damit erhalten wir* für ΔV den Ausdruck

$$\Delta V = \frac{8}{r^3 \sin\vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r^3}{8} \sin\vartheta \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{r}{2} \sin\vartheta \frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi} \left[\frac{r}{2 \sin\vartheta} \left(\frac{\partial V}{\partial \psi} - \cos\vartheta \frac{\partial V}{\partial \varphi} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{r}{2 \sin\vartheta} \left(\frac{\partial V}{\partial \varphi} - \cos\vartheta \frac{\partial V}{\partial \psi} \right) \right] \right\}.$$

* Vgl. z. B. Courant-Hilbert, l. c. S. 194.

Mit $V = f(r)\, u(\vartheta, \psi, \varphi)$ erhält dann die Gleichung $\Delta V = 0$ die Form

$$\frac{u}{r^3}\frac{\partial}{\partial r}[r^3 f'(r)] + \frac{4 f(r)}{r^2} R = 0.$$

R ist dabei der Differentialausdruck, den man erhält, wenn man den bei Reiche auftretenden auf den Kugelkreisel spezialisiert. Jetzt zerfällt die Potentialgleichung in die beiden Gleichungen

$$f''(r) + \frac{3}{r} f'(r) - \frac{4\lambda}{r^2} f = 0 \tag{5}$$

und

$$R + \lambda u = 0. \tag{6}$$

(5) wird durch r^n und $\frac{1}{r^{n+2}}$ gelöst, dabei wird $\lambda = \frac{1}{4} n(n+2)$. (6) ist von Reiche und Rademacher gelöst. Sie erhalten nur dann eindeutige reguläre Funktionen von ϑ, ψ, φ, wenn $\lambda = j(j+1)$ und j eine ganze Zahl ist, also wenn n eine gerade Zahl ist. Diejenigen Lösungen, die sich als Produkte von Funktionen von ϑ, ψ, φ allein schreiben lassen, sind genau die Ausdrücke (1). Zu jedem

$$j = \varrho + \frac{s+d}{2} = \varrho + \max(|\sigma|, |\tau|)$$

gibt es $(2j+1)^2$ Möglichkeiten, σ, ϱ, τ zu wählen. Diese Funktionen können zu beliebigen Linearkombinationen zusammengestellt werden, da beim Kugelkreisel gleiches j gleichen Eigenwert bedeutet (beim allgemeinen symmetrischen Kreisel nicht).

Unter Benutzung der Gleichungen (2) sieht man leicht, daß die so gewonnenen Funktionen

$$r^{2j}\, u(\vartheta\, \psi\, \varphi) \tag{7}$$

ganze rationale Funktionen $2j$-ten Grades von ξ, η, ζ, χ sind. Weiter folgt (wie bei der Abzählung der räumlichen Kugelfunktionen)* durch Abzählung der frei wählbaren Koeffizienten einer Form $2j$-ten Grades, die der Potentialgleichung genügt, daß es zu jedem $2j$ im ganzen $(2j+1)^2$ unabhängige ganze rationale Potentialfunktionen $2j$-ten Grades gibt. Da die Funktionen (1) linear unabhängig sind und für festes j beliebig linear kombiniert werden können, folgt, daß für jedes $j = \varrho + \frac{s+d}{2}$ die Gesamtheit der Linearkombinationen der Funktionen (7), wo u die Funktionen (1) sind, identisch ist mit der Gesamtheit der

* Vgl. z. B. Courant-Hilbert, l. c. S. 422.

ganzen rationalen Potentialfunktionen $2j$-ten Grades von ξ, η, ζ, χ*.

Der hier angegebene Zusammenhang der Funktionen (1) bzw. der darin auftretenden Jacobischen Polynome mit den vierdimensionalen ganzen rationalen Potentialfunktionen ist ganz analog dem bekannten Zusammenhang der Kugelflächenfunktionen

$$V(\vartheta\,\varphi) = P_\varrho(\cos\vartheta)\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\sigma\varphi$$

bzw. der Legendreschen Polynome P_ϱ mit den dreidimensionalen räumlichen Kugelfunktionen. Unsere Funktionen (7) gestatten auch eine der Maxwellschen Darstellung der Kugelfunktionen analoge. Die Funktionen

$$V = r^{2n+2}\,\frac{\partial^n \frac{1}{r^2}}{\partial\xi^\alpha\,\partial\eta^\beta\,\partial\zeta^\gamma\,\partial\chi^\delta} \qquad (n = \alpha+\beta+\gamma+\delta) \qquad (8)$$

sind nämlich ganze rationale Potentialfunktionen; für jedes n gibt es $(n+1)^2$ unabhängige. Für jedes $n = 2j$ sind also ihre Linearkombinationen identisch mit den Funktionen (7), wo u die Eigenfunktionen des Kugelkreisels sind.

Wenn man mit einem bestimmten Sinn die Funktionen $\sin\sigma\varphi$, $\cos\sigma\varphi$ als das „einfachste" System von Funktionen des einen Winkels φ bezeichnet oder die Kugelflächenfunktionen $V(\vartheta\,\varphi)$ als das „einfachste" System von Funktionen der Punkte auf der Kugel oder der Richtungen im Raume, so kann man die Eigenfunktionen (1) des Kugelkreisels (nur für diesen gehören alle mit gleichem $j = \varrho + \frac{s+d}{2}$ zusammen) als das einfachste System von Funktionen der Eulerschen Winkel oder der Stellungen eines starren Körpers bezeichnen.

---

* Für ungerades u gilt ein ähnlicher Zusammenhang: Die ganzen rationalen Potentialfunktionen n-ten Grades sind identisch mit den Funktionen $r^n\,u(\vartheta\,\psi\,\varphi)$, wo die u die Form (1) haben, oder zweideutige Funktionen der Eulerschen Winkel mit halbzahligem σ und τ, ganzzahligem $\varrho \leq 0$ sind. Die Zweideutigkeit hängt damit zusammen, daß durch (2) der (ξ, η, ζ, χ) Raum für $r = 1$ auf den doppelt bedeckten Raum der Eulerschen Winkel abgebildet wird.

Über das Schwingungs- und Rotationsspektrum einer Molekel vom Typus CH_4.

Von W. Elert in Rostock.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1928.)

Für eine Molekel, die aus vier gleichen Kernen und einem anderen besteht, werden unter der Annahme, daß die Gleichgewichtsanordnung ein reguläres Tetraeder ist mit dem ungleichen Kern im Mittelpunkt, die Symmetriecharaktere der Schwingungs- und Rotationseigenfunktionen bestimmt. Das Spektrum selbst wird für die wichtigsten Fälle aufgezeichnet. Am Schluß befindet sich eine Abschätzung der Rotationswärme des Methans.

Einleitung. Die quantenmechanischen Terme eines Systems, das aus mehreren gleichen Partikeln besteht, zerfallen nach Heisenberg und Wigner in miteinander nicht kombinierende Teilsysteme, deren Eigenfunktionen nach Hund* durch einen bestimmten Symmetriecharakter gekennzeichnet sind. Sind die gleichen Partikel Elektronen, so weiß man, daß nur die antisymmetrischen Eigenfunktionen wirklich vorkommen. Weiter hatte Heisenberg den in einigen Banden gefundenen Intensitätswechsel durch die Annahme erklärt, daß entweder Eigenfunktionen mit verschiedenen Symmetrien in den Kernen mit verschiedenem statistischen Gewicht auftreten, oder daß bei der Einführung eines Kernspins diese Funktionen zu demselben Symmetriecharakter ergänzt werden, und deshalb nur Funktionen eines einzigen Charakters aufzutreten brauchen. Die Annahme eines Spins vom Betrage $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ für Protonen wird durch eine Untersuchung Dennisons** im Anschluß an Überlegungen Hunds über die spezifische Wärme des Wasserstoffs nahegelegt. Die allgemeine Betrachtung der Termsysteme von Molekeln mit mehr als zwei Kernen ist in einer Arbeit von F. Hund gegeben***. Dort wird als letztes Beispiel die Molekel vom Typus NH_3 behandelt. In der vorliegenden Arbeit soll nun die Molekel vom Typus CH_4 untersucht werden, unter alleiniger Berücksichtigung der Rotation und Schwingung. Unsere Absicht ist, dem Experimentator weiteres Material zu liefern für die Klärung der Frage nach einem Kernspin und dem Vorkommen der Symmetriecharaktere.

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 788, 1927. Hier auch zurückgreifende Literaturangaben.

** D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 1927.

*** F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927.

In § 1 werden die Schwingungen behandelt werden. Mathematisch wird dies auf die Untersuchung der Kugelflächenfunktionen in bezug auf die Tetraedersymmetrie hinauslaufen. Bei den Rotationen in § 2 wird es sich als vorteilhaft erweisen, für die Eulerschen Winkel vier andere Veränderliche in die Eigenfunktionen einzuführen, die die Tetraederdrehungen übersichtlicher darzustellen erlauben. § 3 bringt einige allgemeine Gesichtspunkte über das Rotationsschwingungsspektrum, sowie eine Abschätzung der spezifischen Wärme des Methans.

§ 1. Schwingungen. Für unseren Zweck der Untersuchung der Termmannigfaltigkeit ist wieder die Annahme erlaubt, daß die Energie der Elektronenbewegung groß ist gegen die der Kernschwingung, und die Energie der Kernschwingungen wieder groß ist gegen die Energie der Rotation der Molekel. Denn wenn dies auch in Wirklichkeit nicht mehr stimmt, und man der Schwingung und der Rotation allein bei anderer Kopplung keinen Symmetriecharakter mehr zuschreiben kann, so muß doch die gesamte Eigenfunktion den hier gefundenen Symmetriecharakter besitzen. Die Gleichgewichtsanordnung im klassischen Modell sei so, daß die vier gleichen Kerne in den Ecken eines regulären Tetraeders liegen mit dem ungleichen Kern im Mittelpunkt. Entsprechend den neun unabhängigen gegenseitigen Abständen der Kerne im klassischen Modell können wir neun Normalkoordinaten $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_9$ einführen, von denen nach Brester* und Dennison** etwa $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ und $\xi_4 \xi_5 \xi_6$ zwei Tripel von entarteten, $\xi_7 \xi_8$ ein Dupel von entarteten Normalkoordinaten und ξ_9 eine einfache Normalkoordinate sind. Werden die Normalkoordinaten in die Schrödingersche Differentialgleichung des Schwingungsvorganges eingetragen, so erhält man nach Hund als Eigenfunktion ein Produkt aus Funktionen, von denen jede nur von einer Normalkoordinate abhängt. Jeder Koordinate ξ_i ist eine Quantenzahl n_i zugeordnet. Für gerades n_i ist die Funktion in ξ_i gerade, für ungerades n_i ungerade. Normalkoordinaten dürfen allerdings (auch schon im klassischen Modell) nur eingeführt werden, wenn man sich auf kleine Schwingungsamplituden beschränken kann. Dies ist indessen für unseren Zweck erlaubt.

Die neun relativen Abstände bestimmen wieder (neben den Koordinaten des Schwerpunkts und den Eulerschen Winkeln, die wir jedoch nicht mit betrachten, sondern stets als abseparіert annehmen) die Lage der Kerne nicht eindeutig. Man hätte auch andere Relativkoordinaten

---

* C. J. Brester, Diss. Utrecht 1923.

** D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

für sie einführen können, z. B. den Abstand h des Kernes 1 von der Ebene der Kerne 2 3 4, den längs h gemessenen Abstand w des Zentrums C von 1, zwei Koordinaten a, b, die C in der durch C parallel 2 3 4 gelegten Ebene festlegen, und fünf weitere, die den Fußpunkt von h und die Kerne 2, 3, 4, festlegen: q_1, q_2, s_2, s_3, s_4. Die Lage der Kerne wird durch diese Relativkoordinaten eindeutig beschrieben, wenn wir der Koordinate h noch ein Vorzeichen beilegen, z. B. festsetzen, daß h positiv sein soll, wenn, vom Kern 1 aus gesehen, die Anordnung $2 \to 3 \to 4$ im Sinne der Uhrzeigerbewegung verläuft. Vertauschung von nur zweien der vier gleichen Kerne liefert dann stets einen Vorzeichenwechsel von h. Die Partikel gehen dabei von der Rechtsanordnung in die Linksanordnung über, oder umgekehrt. Dies hat zur Folge, daß zu jedem Werte der Quantenzahlen zwei Terme mit reziprokem Symmetriecharakter gehören, die unter den wirklich vorkommenden Verhältnissen sehr nahe benachbart sind *.

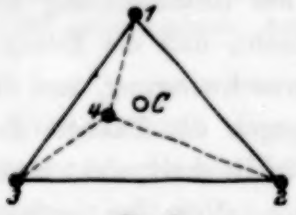


Fig. 1.

Bei vier gleichen Partikeln können in der von Hund eingeführten Bezeichnung folgende Symmetriecharaktere vorkommen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{a)} & \overline{1\,2\,3\,4}, \\ \text{b)} & \overline{1\,2\,3},\ 4 \text{ oder, was dasselbe ist, } \{1\,2\}\ \overline{3\,4}, \\ \text{c)} & \overline{1\,2},\ \overline{3\,4} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \{1\,2\}\{3\,4\}, \\ \text{d)} & \overline{1\,2}\ \{3\,4\} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad \{1\,2\,3\}\,4, \\ \text{e)} & \{1\,2\,3\,4\}. \end{array}\right\} \qquad (1)$$

Hierbei ist a) zu e), b) zu d) und c) zu sich selbst reziprok.

So erhält man für jeden Wert der zur symmetrischen Normalkoordinate ξ_9 gehörenden Quantenzahl n_9, wenn die übrigen $n_1, \ldots, n_8$ verschwinden, zwei dicht beieinander liegende Terme, von denen der tiefere symmetrisch, der höhere antisymmetrisch ist. ξ_9 selbst ist gegen jede Vertauschung von Tetraederecken invariant, weil in der zugehörigen klassischen Schwingung die vier gleichen Partikel in gleicher Weise auf den Verbindungslinien Zentrum–Ecke schwingen.

Bei den zum Dupel von entarteten Normalkoordinaten gehörenden Schwingungen der klassischen Theorie bleibt das Zentrum fest, während die vier gleichen Kerne sich auf Ellipsen bewegen (Fig. 2). Die Gestalt des regulären Tetraeders wird zerstört. Jede der beiden Normal-

* F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927, insbes. S. 808.

koordinaten $\xi_7 \xi_8$ ist (vgl. Dennison, l. c.) gegen die zweizähligen Drehungen invariant, während sie bei dreizähligen Drehungen geändert wird. Deutet man $\xi_7 \xi_8$ als rechtwinklige Cartesische Koordinaten, so findet bei jeder dreizähligen Drehung des Tetraeders eine Drehung in der $\xi_7 \xi_8$-Ebene um 120° statt. Man erhält also in der Ebene der Normalkoordinaten drei voneinander um 120° verschiedene gleichberechtigte Richtungen, die bei einer dreizähligen Drehung ineinander übergeführt werden. Die und nur die Terme vom Charakter $\overline{1\,2\,3\,4}$ und $\{1\,2\,3\,4\}$ ändern sich bei keiner dieser dreizähligen Drehungen. Alle übrigen Terme haben den Charakter $\{1\,2\}\{3\,4\}$. Da wir nur Drehungen des starren Kerngerüstes vornehmen, können wir den Charakter $\{1\,2\,3\,4\}$ nicht mehr vom symmetrischen unterscheiden. Wir bezeichnen daher beide zusammen mit $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$. Setzt man $n_7 + n_8 = n$, so erhält man unter Benutzung der bei F. Hund* angegebenen Darstellung folgendes Ergebnis:

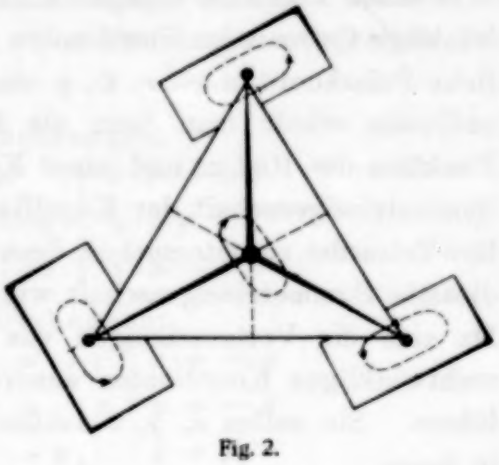


Fig. 2.

$n = 0$: 2 Terme vom Charakter $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$,

$n = 1$: 4 „ „ „ $\overline{1\,2}$, $\overline{3\,4}$,

$n = 2$: 2 „ „ „ $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ und 4 Terme vom Charakter $\overline{1\,2}$, $\overline{3\,4}$,

$n = 3$: 4 „ „ „ $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ und 4 Terme vom Charakter $\overline{1\,2}$, $\overline{3\,4}$,

$n = 2m$: 2 „ „ „ $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ und $4m$ Terme vom Charakter $\overline{1\,2}$, $\overline{3\,4}$,

$n = 2m+1$: 4 „ „ „ $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ und $4m$ Terme vom Charakter $\overline{1\,2}$, $\overline{3\,4}$.

Bei den zu den beiden Tripeln von entarteten Normalkoordinaten gehörenden Schwingungen schwingt das Zentrum auf einer Ellipse gegen die vier gleichen Partikel. Die wirkenden Kräfte haben eine Tetraedersymmetrie, die sich, wenn man $\xi_1 \xi_2 \xi_3$ und $\xi_4 \xi_5 \xi_6$ als räumliche rechtwinklige Koordinaten deutet, auch in diesen Koordinatenräumen widerspiegelt derart, daß einer Vertauschung zweier Kerne eine Vertauschung

* F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927.

zweier Tetraederecken entspricht. Unsere Aufgabe ist es nun, die zu einem Schwingungstripel gehörenden Eigenfunktionen in bezug auf diese Tetraedersymmetrie zu untersuchen.

Da beide Tripel dieselben Betrachtungen liefern, wollen wir im folgenden eine allgemeinere Bezeichnung für die Koordinaten benutzen. Wie schon F. Hund angegeben hat*, ist es vorteilhaft, für die als rechtwinklige Cartesische Koordinaten gedeuteten $\xi_1\,\xi_2\,\xi_3$ und $\xi_4\,\xi_5\,\xi_6$ räumliche Polarkoordinaten r, ϑ, φ einzuführen. Für kleine Werte der Koordinaten erhält man dann als Eigenfunktion ein Produkt aus einer Funktion des Radius und einer Kugelflächenfunktion. Es ist dann die Symmetrieeigenschaft der Kugelflächenfunktionen in bezug auf das reguläre Tetraeder zu untersuchen, denn die gesamte Eigenfunktion hat offenbar dieselbe Symmetrieeigenschaft wie der nur von ϑ und φ abhängige Teil. Da sich die Vertauschungen von Tetraederecken besonders einfach in rechtwinkligen Koordinaten ausdrücken, wollen wir wieder solche einführen. Sie sollen x, y, z heißen. Die Kugelflächenfunktionen lauten in ihnen

$$Y_n = r^{n+1}\,\frac{\partial^n\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x^\alpha\,\partial y^\beta\,\partial z^\gamma}, \tag{2}$$

wo $\alpha+\beta+\gamma=n$ und $\Delta\left(\frac{1}{r^{n+1}}\,Y_n\right)=0$ ist. Zu jedem Werte von n gehören $2n+1$ linear-unabhängige Eigenfunktionen. Diese Entartung wird nicht in jeder Näherung bestehen bleiben, sondern bei Berücksichtigung weiterer Glieder im Potential, als es eben zur Einführung von Kugelflächenfunktionen geschehen ist, wird eine Aufspaltung stattfinden. Wir stellen deshalb ein anderes System linear-unabhängiger Funktionen her, indem wir das System der reinen Symmetriecharaktere bilden, das zugleich angibt, wie weit die Aufspaltung eintreten wird. Wir symmetrisieren also durch Linearkombination die Funktionen so, daß sie gegen möglichst viele Kernvertauschungen invariant werden, wobei stets zu beachten ist, daß die so gebildeten Funktionen linear-unabhängig sein müssen, insbesondere also auch nicht verschwinden dürfen.

Wir können uns auf solche Vertauschungen von Tetraederecken beschränken, die durch Drehung des starr gedachten Kerngerüstes verwirklicht werden können. Man kann dann einen Charakter nicht mehr von seinem reziproken unterscheiden und erhält statt der fünf Charaktere (1) nur drei. Wir wollen sie im folgenden mit $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$, $\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$, $\{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$

* F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927.

bezeichnen. Erst wenn man noch Vertauschungen zweier einzelner Kerne, also Spiegelungen, hinzunimmt, treten alle fünf Charaktere (1) auf. Funktionen, die gegen die zweizähligen Drehungen und keine weiteren invariant sind, haben den Symmetriecharakter $\{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$, während Funktionen, die gegen eine einzige dreizählige Drehung invariant sind, den Charakter $\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$ haben. Ganz symmetrische Funktionen müssen bei allen Drehungen ungeändert bleiben. Den Drehungen entsprechen folgende Koordinatenvertauschungen:

Zweizählige Drehungen:

$x \to -x$	$x \to x$	$x \to -x$
$y \to -y$	$y \to -y$	$y \to y$
$z \to z$	$z \to -z$	$z \to -z$

Dreizählige Drehungen:

$x \to z$	$x \to y$	$x \to -z$	$x \to -y$
$y \to x$	$y \to -z$	$y \to -x$	$y \to -z$
$z \to y$	$z \to -x$	$z \to y$	$z \to x$
$x \to y$	$x \to -z$	$x \to -y$	$x \to z$
$y \to z$	$y \to x$	$y \to z$	$y \to -x$
$z \to x$	$z \to -y$	$z \to -x$	$z \to -y$

Wir wollen von jetzt ab für die Funktionen $\frac{1}{r^{n+1}} Y_n$ die symbolische Schreibweise $(\alpha\,\beta\,\gamma)$ benutzen. Da $(\alpha\,\beta\,\gamma)$ der Potentialgleichung genügen muß, gilt die Beziehung:

$$(\alpha + 2,\ \beta,\ \gamma) + (\alpha,\ \beta + 2,\ \gamma) + (\alpha,\ \beta,\ \gamma + 2) = 0. \qquad (3)$$

In der folgenden Übersicht geben wir das Ergebnis für die niedrigsten Zahlwerte von $n = n_1 + n_2 + n_3$ oder $n = n_4 + n_5 + n_6$ an. Die Tabelle enthält also das System der reinen, linear-unabhängigen Symmetriecharaktere:

$n = 0$, const: $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$

$n = 1$,

$$\left.\begin{aligned} &(1\,0\,0) - (0\,1\,0) + (0\,0\,1)\\ &(1\,0\,0) + (0\,1\,0) - (0\,0\,1)\\ -&(1\,0\,0) + (0\,1\,0) + (0\,0\,1)\end{aligned}\right\}\ \{\overline{1\,2\,3}\}\,4$$

$n = 2$,

$$\left.\begin{aligned} &(1\,1\,0) + (1\,0\,1) - (0\,1\,1)\\ &(1\,1\,0) - (1\,0\,1) + (0\,1\,1)\\ -&(1\,1\,0) + (1\,0\,1) + (0\,1\,1)\end{aligned}\right\}\ \{\overline{1\,2\,3}\}\,4$$

$$\left.\begin{aligned} &(2\,0\,0) + (0\,2\,0) - (0\,0\,2)\\ &(2\,0\,0) - (0\,2\,0) + (0\,0\,2)\end{aligned}\right\}\ \{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$$

$$n = 3, \quad \left.\begin{array}{l}(3\,0\,0) + (0\,3\,0) - (0\,0\,3)\\ (3\,0\,0) - (0\,3\,0) + (0\,0\,3)\\ -(3\,0\,0) + (0\,3\,0) + (0\,0\,3)\end{array}\right\} \{\overline{1\,2\,3}\}\,4$$

$$(1\,1\,1) : \{\overline{1\,2\,3\,4}\}$$

$$\left.\begin{array}{l}(1\,2\,0) - (2\,1\,0) - (1\,0\,2) + (2\,0\,1) + (0\,1\,2) - (0\,2\,1)\\ (1\,2\,0) + (2\,1\,0) - (1\,0\,2) - (2\,0\,1) - (0\,1\,2) + (0\,2\,1)\\ -(1\,2\,0) + (2\,1\,0) + (1\,0\,2) + (2\,0\,1) - (0\,1\,2) - (0\,2\,1)\end{array}\right\} \{\overline{1\,2\,3}\}\,4$$

$$n = 4, \quad \left.\begin{array}{l}(4\,0\,0) + (0\,4\,0) - (0\,0\,4)\\ (4\,0\,0) - (0\,4\,0) + (0\,0\,4)\end{array}\right\} \{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$$

$$(4\,0\,0) + (0\,4\,0) + (0\,0\,4) : \{\overline{1\,2\,3\,4}\}$$

$$\left.\begin{array}{l}(1\,3\,0) + (3\,1\,0) + (1\,0\,3) + (3\,0\,1) - (0\,1\,3) - (0\,3\,1)\\ (1\,3\,0) - (3\,1\,0) - (1\,0\,3) + (3\,0\,1) + (0\,1\,3) - (0\,3\,1)\\ -(1\,3\,0) + (3\,1\,0) + (1\,0\,3) + (3\,0\,1) - (0\,1\,3) - (0\,3\,1)\\ (1\,3\,0) + (3\,1\,0) - (1\,0\,3) - (3\,0\,1) - (0\,1\,3) + (0\,3\,1)\\ (2\,1\,1) - (1\,2\,1) + (1\,1\,2)\\ (2\,1\,1) + (1\,2\,1) - (1\,1\,2)\end{array}\right\} \{\overline{1\,2\,3}\}\,4$$

Es gelten nun folgende zwei Sätze: 1. Ein symmetrischer Term tritt auf bei der Zerlegung von n in lauter gerade oder in lauter ungerade Summanden α, β, γ. — 2. Zu den übrigbleibenden Funktionen mit einer Zerlegung von n in lauter gerade oder in lauter ungerade Summanden gehört je ein Term vom Charakter $\{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$.

Beweis: 1. Die Funktion $(\alpha\,\alpha\,\alpha)$ ist bereits symmetrisch. Aus den Funktionen $(\alpha\,\alpha\,\beta)$, wo α und β beide gerade oder beide ungerade sind (wenn nicht gerade $\beta = \alpha + 2$ ist), und aus den Funktionen $(\alpha\,\beta\,\gamma)$, wo α, β, γ sämtlich gerade oder sämtlich ungerade sind, kann man die ganz symmetrischen Funktionen bilden:

$$(\alpha\,\alpha\,\beta) + (\alpha\,\beta\,\alpha) + (\beta\,\alpha\,\alpha)$$
$$(\alpha\,\beta\,\gamma) + (\alpha\,\gamma\,\beta) + (\beta\,\alpha\,\gamma) + (\gamma\,\alpha\,\beta) + (\beta\,\gamma\,\alpha) + (\gamma\,\beta\,\alpha)$$
$$(\alpha\,\beta\,\gamma) - (\alpha\,\gamma\,\beta) - (\beta\,\alpha\,\gamma) + (\gamma\,\alpha\,\beta) + (\beta\,\gamma\,\alpha) - (\gamma\,\beta\,\alpha).$$

2. Aus $(\alpha\,\alpha\,\beta)$, wo α und β beide gerade oder beide ungerade sind, und aus $(\alpha\,\beta\,\gamma)$, wo α, β, γ sämtlich gerade oder sämtlich ungerade sind, kann man die zweizähligen Invarianten bilden:

$$(\beta\,\alpha\,\alpha) + (\alpha\,\beta\,\alpha) - (\alpha\,\alpha\,\beta)$$
$$(\beta\,\alpha\,\alpha) - (\alpha\,\beta\,\alpha) + (\alpha\,\alpha\,\beta)$$
$$(\alpha\,\beta\,\gamma) + (\alpha\,\gamma\,\beta) - (\beta\,\alpha\,\gamma) - (\gamma\,\alpha\,\beta) - (\beta\,\gamma\,\alpha) + (\gamma\,\beta\,\alpha)$$
$$-(\alpha\,\beta\,\gamma) + (\alpha\,\gamma\,\beta) + (\beta\,\alpha\,\gamma) + (\gamma\,\alpha\,\beta) - (\beta\,\gamma\,\alpha) - (\gamma\,\beta\,\alpha).$$

Sind jedoch α, β, γ nicht sämtlich gerade oder nicht sämtlich ungerade, so kann man nur Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$ herstellen.

Um für ein allgemeines n die Abzählung der Symmetriecharaktere zu bekommen, bestimmen wir zunächst die Zahl der eingliedrigen Funktionen, die zu einer Zerlegung von n in drei gerade (hierzu muß n gerade sein) oder in drei ungerade Summanden (hierzu muß n ungerade sein) gehören und bei Berücksichtigung von (3) linear-unabhängig sind. Nach obigen beiden Sätzen muß es die Summe der nach der Symmetrisierung erhaltenen Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ und $\{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$ sein.

1. n gerade. Ohne Berücksichtigung der Beziehung (3) erhält man zunächst folgende Anzahl möglicher eingliedriger Funktionen:

Zerlegung von n in drei gerade Summanden.

Zerlegung α	β	γ	Anzahl
n	0	0	1
$n-2$			2
$n-4$			3
$n-6$			4
⋮			⋮
0			$\frac{n}{2}+1$

$$\Sigma = \frac{n^2}{8} + \frac{3\,n}{4} + 1.$$

Wegen der Beziehung (3) sind hiervon noch $\frac{(n-2)^2}{8} + \frac{3(n-2)}{4} + 1$ Funktionen abzuziehen, so daß man $\frac{n}{2} + 1$ linear-unabhängige Funktionen erhält.

2. n ungerade.

Zerlegung von n in drei ungerade Summanden.

Zerlegung α	β	γ	Anzahl
$n-2$	1	1	1
$n-4$			2
$n-6$			3
$n-8$			4
⋮			⋮
1			$\frac{n-1}{2}$

$$\Sigma = \frac{n^2-1}{8}.$$

Hiervon sind wegen (3) wieder $\frac{(n-2)^2-1}{8}$ Funktionen abzuziehen, so daß man $\frac{n-1}{2}$ linear-unabhängige Funktionen erhält.

Daraus erhält man die Anzahl der aus ihnen herstellbaren symmetrischen Funktionen folgendermaßen:

a) n sei durch 3 teilbar. Man zieht von den soeben gefundenen eine Funktion ab, entsprechend der symmetrischen Funktion $(m\,m\,m)$. Der dritte Teil der übrigbleibenden Funktionen liefert nach der Symmetrisierung symmetrische Funktionen.

b) n sei nicht durch 3 teilbar und nicht zerlegbar in $n = (m+2)+m+m$. Der dritte Teil der oben gefundenen Anzahl liefert nach der Symmetrisierung symmetrische Funktionen.

c) n sei nicht durch 3 teilbar, aber zerlegbar in $n = (m+2)+m+m$. Von der oben gefundenen Anzahl sind zunächst zwei Funktionen abzuziehen, die nach der Symmetrisierung den Charakter $\{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$ haben. Aus dem dritten Teil des Restes lassen sich symmetrische Funktionen herstellen.

Ausgerechnet liefert dies folgendes Resultat:

	Anzahl der Funktionen vom Charakter		
	$\{\overline{1\,2}\}\,\{\overline{3\,4}\}$	$\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$	$\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$
$n \equiv 0 \pmod 6$	$\frac{n}{3}$	$\frac{3n}{2}$	$\frac{n}{6}+1$
$n \equiv 1$	$\frac{n-1}{3}$	$\frac{3n+3}{2}$	$\frac{n-1}{6}$
$n \equiv 2$	$\frac{2}{3}\left(\frac{n}{2}-1\right)+2$	$\frac{3n}{2}$	$\frac{1}{3}\left(\frac{n}{2}-1\right)$
$n \equiv 3$	$\frac{n-3}{3}$	$\frac{3n+3}{2}$	$\frac{n-3}{6}+1$
$n \equiv 4$	$\frac{2}{3}\left(\frac{n}{2}+1\right)$	$\frac{3n}{2}$	$\frac{1}{3}\left(\frac{n}{2}+1\right)$
$n \equiv 5$	$\frac{n-5}{3}+2$	$\frac{3n+3}{2}$	$\frac{n-5}{6}$

§ 2. Rotationsterme. Im Sinne unseres Näherungsverfahrens, daß die Rotation eine kleine Störung der Schwingung ist, können wir bei Behandlung der Rotation das Kerngerüst als starr ansehen, da bei der näherungsweisen Berechnung einer Störung über die ungestörte Bewegung gemittelt wird. Die zu einem regulären Tetraeder angeordneten

Kerne bilden einen Kugelkreisel, d. h. einen Kreisel mit drei gleichen Hauptträgheitsmomenten. Man erhält für ihn aus den von Reiche und Rademacher* für den Kreisel berechneten Eigenfunktionen und Eigenwerten folgende

Eigenwerte:
$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2}\frac{j(j+1)}{A}, \tag{4}$$

Eigenfunktionen:
$$u_{\varrho\sigma\tau} = \sin^d\frac{\vartheta}{2}\cdot\cos^s\frac{\vartheta}{2}\cdot F\left(-\varrho,\ 1+\varrho+s+d,\ 1+d,\ \sin^2\frac{\vartheta}{2}\right) \cdot e^{i(\sigma\psi+\tau\varphi)}, \tag{5}$$

wo σ und τ ganze Zahlen, $\varrho \geqq 0$, ferner

$$s = |\sigma+\tau|, \quad d = |\sigma-\tau|, \quad j = \frac{d+s}{2}+\varrho,$$

A das Trägheitsmoment und ϑ, ψ, φ die Eulerschen Winkel sind. F bedeutet die hypergeometrische Reihe.

Das Problem ist $(2j+1)^2$-fach entartet, da zu einem bestimmten Wert von j mehrere Werte von σ, τ und ϱ gehören können.

Unsere Aufgabe, das Verhalten der Eigenfunktionen gegenüber Vertauschungen von gleichen Kernen festzustellen, erfordert zunächst die Einführung zweckmäßiger Koordinaten, in denen die Kernvertauschungen einigermaßen einfache Transformationen ergeben (die Eulerschen Winkel sind für die Darstellung der dreizähligen Drehungen ungeeignet).

Bei den Kernvertauschungen können wir uns wieder auf solche Vertauschungen beschränken, die durch Drehung des Kerngerüstes bewerkstelligt werden können, indem wir den im anderen Falle auftretenden Einfluß des Überganges Links- ⟷ Rechtssystem dem Schwingungsanteil überlassen. Wir bekommen deshalb, wie auch bei den Schwingungen, nur das „halbe" System der zu vier gleichen Partikeln gehörenden Symmetriecharaktere.

Es liegt nahe, die in der Kinematik des Kreisels zur Lagebestimmung öfters benutzten Quaternionen auf die Transformationseigenschaften bei den drei- und zweizähligen Tetraederdrehungen hin zu untersuchen. Wie sogleich gezeigt wird, liefern sie in der Tat auch bei den dreizähligen Drehungen relativ einfache Transformationen. Was aber die Ausdrückung der Funktionen (5) durch Quaternionen betrifft, so können wir hier die

* F. Reiche und H. Rademacher, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926.

Ergebnisse einer inzwischen erschienenen Notiz von F. Hund benutzen*. Durch Einführung der Quaternionenelemente

$$\left.\begin{aligned} \xi &= r \sin\frac{\vartheta}{2}\sin\frac{\varphi-\psi}{2},\\ \eta &= r \sin\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\varphi-\psi}{2},\\ \zeta &= r \cos\frac{\vartheta}{2}\sin\frac{\varphi+\psi}{2},\\ \chi &= r \cos\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\varphi+\psi}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

die zu der Quaternion

$$\chi + \xi i + \eta j + \zeta k$$

mit

$$\begin{aligned} i^2 = j^2 = k^2 &= -1,\\ ij &= -ji = k,\\ jk &= -kj = i,\\ ki &= -ik = j \end{aligned}$$

gehören, geht unter der Nebenbedingung $r = 1$, also

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + \chi^2 = 1,$$

die Schrödingersche Differentialgleichung des Kugelkreisels in die vierdimensionale Potentialgleichung

$$\Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial \chi^2} = 0 \tag{7}$$

über. Ihre Lösungen sind Verallgemeinerungen der Kugelfunktionen, nämlich

$$V = r^{4j+2}\,\frac{\partial^{2j}\left(\frac{1}{r^2}\right)}{\partial \xi^\alpha\, \partial \eta^\beta\, \partial \zeta^\gamma\, \partial \chi^\delta}, \tag{8}$$

wo zu jedem Wert von j wie in (5) wieder $(2j+1)^2$ linear-unabhängige Eigenfunktionen gehören. Wir wollen auch für den in (8) auftretenden zweiten Faktor eine abkürzende, symbolische Schreibweise einführen:

$$(\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta) \qquad \text{mit der Nebenbedingung:}$$

$$\begin{aligned} (\alpha+2,\,\beta,\,\gamma,\,\delta) + (\alpha,\,\beta+2,\,\gamma,\,\delta) + (\alpha,\,\beta,\,\gamma+2,\,\delta)\\ + (\alpha,\,\beta,\,\gamma,\,\delta+2) = 0, \end{aligned} \tag{9}$$

wo wieder $\alpha + \beta + \gamma + \delta = 2j$ ist.

Um die Veränderung der Quaternionenelemente ξ, η, ζ, χ bei den Tetraederdrehungen zu berechnen, haben wir zu beachten, daß man eine

* F. Hund, Göttinger Nachr. 1927, S. 465. Vgl. auch ZS. f. Phys., vorangehende Note.

Quaternion neben der Lagenbestimmung auch noch zur Angabe einer bestimmten Drehung benutzen kann. Man kann ja einer bestimmten Stellung des Kreisels stets eine bestimmte Drehung aus einer Anfangslage in diese Stellung zuordnen. Allgemein wird so die Drehung des Kreisels um den

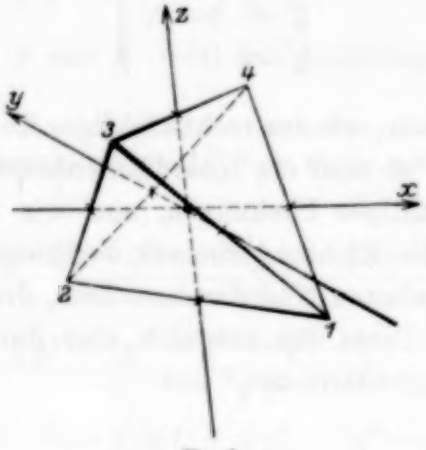


Fig. 3.

Winkel ω um eine Achse mit den Richtungswinkeln α, β, γ bekanntlich durch eine Quaternion dargestellt nach

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \cos\alpha \sin\frac{\omega}{2} \\ \eta &= \cos\beta \sin\frac{\omega}{2} \\ \zeta &= \cos\gamma \sin\frac{\omega}{2} \\ \chi &= \cos\frac{\omega}{2} \end{aligned}\right\} \quad \text{mit } \xi^2+\eta^2+\zeta^2+\chi^2 = 1. \tag{10}$$

Und die Zusammensetzung zweier Drehungen ξ, η, ζ, χ und ξ', η', ζ', χ' zu einer resultierenden Drehung ξ'', η'', ζ'', χ'' ist in der nichtkommutativen Multiplikation

$$\begin{aligned} &\chi'' + \xi'' i + \eta'' j + \zeta'' k \\ &= (\chi' + \xi' i + \eta' j + \zeta' k)(\chi + \xi i + \eta j + \zeta k) \end{aligned} \tag{11}$$

enthalten. (11) liefert die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \xi'' &= \chi\xi' + \chi'\xi + \eta'\zeta - \zeta'\eta, \\ \eta'' &= \chi'\eta + \eta'\chi + \zeta'\xi - \xi'\zeta, \\ \zeta'' &= \zeta'\chi + \chi'\zeta + \xi'\eta - \eta'\xi, \\ \chi'' &= \chi\chi' - \xi\xi' - \eta\eta' - \zeta\zeta'. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Für die zweizähligen Drehungen lassen sich die Elemente ξ', η', ζ', χ' leicht bestimmen. Nach (10) wird zunächst

$$\left.\begin{aligned} \xi' &= \cos\alpha, \\ \eta' &= \cos\beta, \\ \zeta' &= \cos\gamma, \\ \chi' &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

Legen wir wieder ein körperfestes rechtwinkliges Koordinatensystem x, y, z so, wie Fig. 3 angibt, so sind die Koordinatenachsen zugleich Drehungsachsen für die zweizähligen Drehungen, und wir brauchen in (13) nur noch die Werte für die Richtungskosinus der körperfesten Koordinatenachsen gegen die raumfesten Koordinatenachsen, die wir x', y', z' nennen wollen, einzutragen. Diese drücken sich aber durch die Quaternionenelemente ξ, η, ζ, χ folgendermaßen* aus:

	x'	y'	z'
x	$\xi^2 - \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2$	$2(\xi\eta + \zeta\chi)$	$2(\xi\zeta - \eta\chi)$
y	$2(\xi\eta - \zeta\chi)$	$-\xi^2 + \eta^2 - \zeta^2 + \chi^2$	$2(\eta\zeta + \xi\chi)$
z	$2(\xi\zeta + \eta\chi)$	$2(\eta\zeta - \xi\chi)$	$-\xi^2 - \eta^2 + \zeta^2 + \chi^2$

Daher erhält man für die zweizähligen Drehungen folgende Transformationen:

(1, 2) und (3, 4)	(1, 4) und (2, 3)	(1, 3) und (2, 4)
$\xi'' = \eta$	$\xi'' = \chi$	$\xi'' = -\zeta$
$\eta'' = -\xi$	$\eta'' = \zeta$	$\eta'' = \chi$
$\zeta'' = \chi$	$\zeta'' = -\eta$	$\zeta'' = \xi$
$\chi'' = -\zeta$	$\chi'' = -\xi$	$\chi'' = -\eta$

(14)

Für die dreizähligen Drehungen lauten die Gleichungen (10) zunächst

$$\left.\begin{aligned} \xi' &= \cos\alpha \sin 60^0 = \lambda \sin 60^0, \\ \eta' &= \cos\beta \sin 60^0 = \mu \sin 60^0, \\ \zeta' &= \cos\gamma \sin 60^0 = \nu \sin 60^0, \\ \chi' &= 0{,}5. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

* Vgl. z. B. E. T. Whittaker, Analyt. Dynamik des Punktes und starren Körpers, Berlin 1924.

Die Drehungsachse der dreizähligen Drehung (2, 3, 4) hat, wie man sich an Hand von Fig. 3 leicht überlegt, im körperfesten System x, y, z die Richtungskosinus

$$\lambda' = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \mu' = \frac{-1}{\sqrt{3}}, \quad \nu' = \frac{-1}{\sqrt{3}}. \tag{16}$$

Da für zwei Gerade g und g' mit den Richtungskosinus l, m, n und l', m', n' die Gleichung

$$\cos(g, g') = l l' + m m' + n n'$$

gilt, folgt

$$\lambda = \frac{(\chi^2 + \xi^2 - \eta^2 - \zeta^2) - 2(\xi\eta - \zeta\chi) - 2(\xi\zeta + \eta\chi)}{\sqrt{3}},$$

$$\mu = \frac{2(\xi\eta + \zeta\chi) - (\chi^2 - \xi^2 + \eta^2 - \zeta^2) - 2(\eta\zeta - \xi\chi)}{\sqrt{3}},$$

$$\nu = \frac{2(\xi\zeta - \eta\chi) - 2(\eta\zeta + \xi\chi) - (\chi^2 - \xi^2 - \eta^2 + \zeta^2)}{\sqrt{3}}.$$

Dies in (15) eingetragen, liefert unter Anwendung von (12) nach einfacher Rechnung als Transformation der Quaternionenelemente bei der Drehung (2, 3, 4)

$$\left.\begin{aligned} \xi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta + \zeta + \chi), \\ \eta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta + \zeta - \chi) \\ \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta + \zeta - \chi), \\ \chi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta + \zeta + \chi). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

In derselben Weise erhält man, indem man statt (16) die Richtungskosinus

$$\lambda' = \frac{-1}{\sqrt{3}}, \quad \mu' = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad \nu' = \frac{-1}{\sqrt{3}}$$

benutzt, für die dreizählige Drehung (1, 3, 4):

$$\left.\begin{aligned} \xi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta - \zeta - \chi), \\ \eta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta - \zeta + \chi), \\ \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta + \zeta - \chi), \\ \chi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta + \zeta + \chi). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Ebenso unter Benutzung von

$$\lambda' = \frac{-1}{\sqrt{3}}, \quad \mu' = \frac{-1}{\sqrt{3}}, \quad \nu' = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

für die dreizählige Drehung (1, 2, 4):

$$\left.\begin{aligned} \xi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta + \zeta - \chi), \\ \eta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta - \zeta - \chi), \\ \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta + \zeta + \chi), \\ \chi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta - \zeta + \chi). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Und schließlich unter Benutzung von

$$\lambda' = \mu' = \nu' = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

für die dreizählige Drehung (1, 2, 3):

$$\left.\begin{aligned} \xi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta - \zeta + \chi), \\ \eta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta + \zeta + \chi), \\ \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta + \zeta + \chi), \\ \chi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta - \zeta + \chi). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Die Transformationen (14), (17), (18), (19), (20) sind orthogonale Transformationen, wie man sich leicht überzeugt. Indem man sie mehrmals hintereinander anwendet, kommt man schließlich zu einer Gruppe G_{24} von 24 orthogonalen Substitutionen, die die Eckpunkte des Vierundzwanzigzells im ξ, η, ζ, χ-Raum bestimmen. Die eine Hälfte dieser Transformationen erhält man, wenn man zu den bisherigen noch die identische und die vier weiteren

$$\left.\begin{aligned} \xi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta - \zeta - \chi) & \xi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta + \zeta - \chi) \\ \eta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta - \zeta + \chi) & \eta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta - \zeta - \chi) \\ \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta - \zeta - \chi) & \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta - \zeta + \chi) \\ \chi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta + \zeta - \chi) & \chi'' &= \tfrac{1}{2}(\xi + \eta - \zeta - \chi) \\ \xi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta - \zeta + \chi) & \xi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta + \zeta + \chi) \\ \eta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta + \zeta + \chi) & \eta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta + \zeta - \chi) \\ \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(\xi - \eta - \zeta + \chi) & \zeta'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta - \zeta - \chi) \\ \chi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi - \eta - \zeta - \chi) & \chi'' &= \tfrac{1}{2}(-\xi + \eta + \zeta - \chi) \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

hinzufügt. Die übrigen 12 entstehen aus diesen durch Multiplikation der rechten Seiten mit (— 1).

Es werden also den 12 Tetraederdrehungen 24 Transformationen zugeordnet. Dies liegt daran, daß die durch (6) gegebene Zuordnung der Quaternionenelemente zu den Eulerschen Winkeln zweieindeutig ist, indem der ξ, η, ζ, χ-Raum für $r = 1$ auf den doppelt bedeckten Raum der Eulerschen Winkel abgebildet wird (vgl. F. Hund, vorangehende Note).

Wir gehen nun wieder zu den symbolisch geschriebenen Eigenfunktionen $(\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta)$ mit der Beziehung

$$(\alpha+2,\,\beta,\,\gamma,\,\delta)+(\alpha,\,\beta+2,\,\gamma,\,\delta)+(\alpha,\,\beta,\,\gamma+2,\,\delta)+(\alpha,\,\beta,\,\gamma,\,\delta+2)=0 \qquad (9)$$

über. Ihre Symmetrieeigenschaften gegenüber den gefundenen Transformationen sollen bestimmt werden. Wir werden sie wieder, wie bei den Schwingungen, gegen möglichst viele Transformationen invariant machen, jedoch so, daß sie stets linear-unabhängig bleiben, insbesondere nicht verschwinden. Wir untersuchen zunächst, wieweit sich die Eigenfunktionen gegen die zweizähligen Transformationen invariant machen lassen. Funktionen, bei denen dies nicht möglich ist, werden den Charakter $\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$ haben. Die zweizähligen Invarianten dagegen werden entweder den Charakter $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ oder $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$ haben. Zur Abspaltung der in allen vier Kernen symmetrischen Funktionen ist dann noch die Bestimmung der dreizähligen Invarianten unter ihnen erforderlich.

Für die kleinsten Werte der Quantenzahl $\alpha+\beta+\gamma+\delta=2j$ erhält man so:

$j=0$: 1 symmetrische Funktion.

$j=1$: 9 Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$.

$j=2$: 10 zweizählige Invarianten:

$(4\,0\,0\,0)+(0\,4\,0\,0)+(0\,0\,4\,0)+(0\,0\,0\,4)$
$(2\,2\,0\,0)+(0\,0\,2\,2)$
$(2\,0\,2\,0)+(0\,2\,0\,2)$
$(1\,1\,1\,1)$
$(1\,3\,0\,0)-(3\,1\,0\,0)+(0\,0\,3\,1)-(0\,0\,1\,3)$
$(1\,0\,3\,0)-(3\,0\,1\,0)+(0\,1\,0\,3)-(0\,3\,0\,1)$
$(1\,0\,0\,3)-(3\,0\,0\,1)+(0\,3\,1\,0)-(0\,1\,3\,0)$
$(2\,1\,1\,0)-(1\,2\,0\,1)+(1\,0\,2\,1)-(0\,1\,1\,2)$
$(2\,1\,0\,1)+(1\,2\,1\,0)-(0\,1\,2\,1)-(1\,0\,1\,2)$
$(2\,0\,1\,1)-(0\,2\,1\,1)-(1\,1\,2\,0)+(1\,1\,0\,2)$

$j=3$: 7 zweizählige Invarianten:

$(2\,2\,2\,0)+(2\,2\,0\,2)+(2\,0\,2\,2)+(0\,2\,2\,2)$
$(3\,2\,1\,0)+(2\,3\,0\,1)-(1\,0\,3\,2)-(0\,1\,2\,3)$
$(3\,2\,0\,1)-(2\,3\,1\,0)+(0\,1\,3\,2)-(1\,0\,2\,3)$
$(3\,1\,2\,0)-(1\,3\,0\,2)-(2\,0\,3\,1)+(0\,2\,1\,3)$
$(3\,0\,2\,1)-(0\,3\,1\,2)+(2\,1\,3\,0)-(1\,2\,0\,3)$
$(3\,1\,0\,2)-(1\,3\,2\,0)-(0\,2\,3\,1)+(2\,0\,1\,3)$
$(3\,0\,1\,2)+(0\,3\,2\,1)-(1\,2\,3\,0)-(2\,1\,0\,3)$

$j = 4$: 27 zweizählige Invarianten:

$(4\,4\,0\,0) + (0\,0\,4\,4)$
$(4\,0\,4\,0) + (0\,4\,0\,4)$
$(4\,0\,0\,4) + (0\,4\,4\,0)$
$(3\,5\,0\,0) - (5\,3\,0\,0) + (0\,0\,5\,3) - (0\,0\,3\,5)$
$(3\,0\,5\,0) - (5\,0\,3\,0) + (0\,3\,0\,5) - (0\,5\,0\,3)$
$(3\,0\,0\,5) - (5\,0\,0\,3) + (0\,5\,3\,0) - (0\,3\,5\,0)$
$(3\,4\,1\,0) + (4\,3\,0\,1) - (1\,0\,3\,4) - (0\,1\,4\,3)$
$(3\,4\,0\,1) - (4\,3\,1\,0) + (0\,1\,3\,4) - (1\,0\,4\,3)$
$(3\,1\,4\,0) - (1\,3\,0\,4) - (4\,0\,3\,1) + (0\,4\,1\,3)$
$(3\,0\,4\,1) - (0\,3\,1\,4) + (4\,1\,3\,0) - (1\,4\,0\,3)$
$(3\,1\,0\,4) - (1\,3\,4\,0) - (0\,4\,3\,1) + (4\,0\,1\,3)$
$(3\,0\,1\,4) + (0\,3\,4\,1) - (1\,4\,3\,0) - (4\,1\,0\,3)$
$(2\,2\,2\,2)$
$(4\,2\,0\,2) + (2\,4\,2\,0) + (0\,2\,4\,2) + (2\,0\,2\,4)$
$(4\,0\,2\,2) + (0\,4\,2\,2) + (2\,2\,4\,0) + (2\,2\,0\,4)$
$(4\,2\,1\,1) - (2\,4\,1\,1) + (1\,1\,2\,4) - (1\,1\,4\,2)$
$(4\,1\,2\,1) + (1\,4\,1\,2) - (2\,1\,4\,1) - (1\,2\,1\,4)$
$(4\,1\,1\,2) - (1\,4\,2\,1) + (1\,2\,4\,1) - (2\,1\,1\,4)$
$(2\,3\,3\,0) - (3\,2\,0\,3) + (3\,0\,2\,3) - (0\,3\,3\,2)$
$(2\,3\,0\,3) + (3\,2\,3\,0) - (0\,3\,2\,3) - (3\,0\,3\,2)$
$(2\,0\,3\,3) - (0\,2\,3\,3) - (3\,3\,2\,0) + (3\,3\,0\,2)$
$(3\,3\,1\,1) + (1\,1\,3\,3)$
$(3\,1\,3\,1) + (1\,3\,1\,3)$
$(3\,1\,1\,3) + (1\,3\,3\,1)$
$(3\,2\,2\,1) - (2\,3\,1\,2) + (2\,1\,3\,2) - (1\,2\,2\,3)$
$(3\,2\,1\,2) + (2\,3\,2\,1) - (1\,2\,3\,2) - (2\,1\,2\,3)$
$(3\,1\,2\,2) - (1\,3\,2\,2) - (2\,2\,3\,1) + (2\,2\,1\,3).$

Es ist zu beachten, daß wegen der durch das Fehlen eines äußeren Feldes hereingekommenen $(2j + 1)$-fachen Entartung die einzelnen Charaktere in einer Anzahl vorkommen, die ein Vielfaches von $2j + 1$ ist. Als weiterer Faktor muß beim Charakter $\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$ noch die Zahl 3, beim Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$ noch die Zahl 2 auftreten. Da ferner die Funktion (1 1 1 1) und ihre Potenzen nach der Symmetrisierung gegen die dreizähligen Transformationen verschwinden, müssen mindestens $2(2j + 1)$ Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$ bei allen geraden Werten von j vorhanden sein. Hieraus folgt, daß die für $j = 2$ angegebenen 10 zweizähligen Invarianten sämtlich den Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$

haben, die für $j = 3$ angegebenen dagegen sämtlich symmetrisch sind. Von den 27 zweizähligen Invarianten bei $j = 4$ werden ferner 9 symmetrisch und 18 vom Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$ sein.

Auf diesem Wege kann man, wenn man ferner beachtet, daß die Potenzen und Produkte von den bisher gefundenen Invarianten wieder Invarianten sind, noch etwas weiter kommen, sofern man die zweizähligen Invarianten kennt. Diese lassen sich für die nächsthöheren Werte von j ohne allzu große Mühe noch bilden. Wir wollen sie im folgenden nicht mehr hinschreiben, sondern nur die Zahl angeben.

Für $j = 5$ erhält man 22 zweizählige Invarianten. Da die unter ihnen vorkommende Funktion $(3\,3\,3\,1) + (3\,3\,1\,3) + (3\,1\,3\,3) + (1\,3\,3\,3)$ nach der Symmetrisierung gegen die dreizähligen Drehungen verschwindet, wie man durch Ausrechnen sieht, andererseits aber die Zahl der Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$, wenn sie überhaupt vorkommen, mindestens $2 \cdot 11$ sein muß, haben sämtliche 22 Invarianten den Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$.

Für $j = 6$ erhält man $4 \cdot 13 = 52$ zweizählige Invarianten. Wie bereits oben erwähnt, müssen für gerades j mindestens $2(2j + 1)$ Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$ vorkommen. Andererseits treten auch symmetrische Funktionen auf, denn die Quadrate der für $j = 3$ gefundenen symmetrischen Funktionen kommen hier vor. Für $j = 6$ müssen deshalb $2 \cdot 13 = 26$ Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$ und ebensoviel Funktionen vom Charakter $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ vorhanden sein.

Das Ergebnis ist in der Tabelle nochmals zusammengestellt:

	Anzahl der Symmetriecharaktere		
	$\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$	$\{\overline{1\,2\,3}\}4$	$\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$
$j = 0$	1	0	0
1	0	$3 \cdot 3$	0
2	0	$3 \cdot 5$	$2 \cdot 5$
3	7	$6 \cdot 7$	0
4	9	$6 \cdot 9$	$2 \cdot 9$
5	0	$9 \cdot 11$	$2 \cdot 11$
6	13	$9 \cdot 13$	$2 \cdot 13$

Allgemein vermuten wir folgendes Gesetz: Die Anzahl der einzelnen zu einem bestimmten Werte von j gehörenden Symmetriecharaktere ist gleich der $(2j + 1)$-fachen der für denselben Wert $j = n$ bei jedem Tripel der Schwingungen gefundenen.

Dieser Satz beruht offenbar auf einer tiefer liegenden topologischen Verwandtschaft zwischen dem oben erwähnten vierdimensionalen Vier-

undzwanzigzell und dem dreidimensionalen Tetraeder. Ein allgemeiner Beweis ist uns bisher nicht gelungen. Wir zeigen im folgenden nur, daß er für den Charakter $\{\overline{1\,2\,3}\}\,4$ und die Summe der beiden Charaktere $\{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$ und $\{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ gilt, indem wir die für ein allgemeines j vorhandenen zweizähligen Invarianten abzählen. Dies ist schon mit den Eulerschen Winkeln in einfacher Weise möglich.

Wir führen die Eulerschen Winkel ϑ, ψ, φ in der in Fig. 4 angegebenen Weise ein. ϑ und ψ bestimmen in der üblichen Weise die

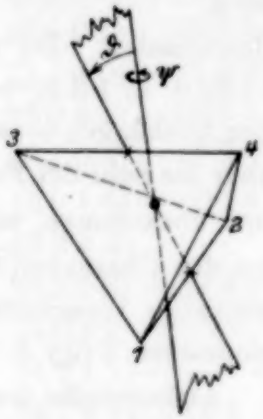


Fig. 4.

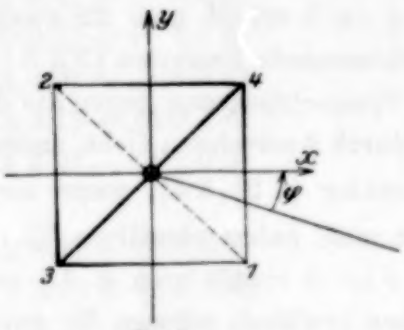


Fig. 5.

Lage der zweizähligen Achse (3, 4) (1, 2) des Tetraeders. Der Eigendrehungswinkel φ soll durch den Winkel zwischen der körperfesten x-Achse und der durch die Polarachse und diese zweizählige Achse gelegten Ebene gemessen werden, gezählt in der Richtung $1 \to 4 \to 2 \to 3$ (Fig. 5).

Bei den drei zweizähligen Drehungen erleiden die Eulerschen Winkel dann folgende Transformationen:

(1, 2) und (3, 4): $\varphi \to \varphi + \pi$, (α)

(1, 4) und (2, 3): $\vartheta \to \pi - \vartheta$, $\psi \to \psi + \pi$, $\varphi \to -\varphi$, (β)

(1, 3) und (2, 4): $\vartheta \to \pi - \vartheta$, $\psi \to \psi + \pi$, $\varphi \to \pi - \varphi$. (γ)

Schreiben wir die Eigenfunktionen (5) in der Form

$$v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)e^{i(\sigma\psi+\tau\varphi)} + v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)e^{i(\sigma\psi-\tau\varphi)}, \qquad \text{(a)}$$

$$v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)e^{i(\sigma\psi+\tau\varphi)} - v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)e^{i(\sigma\psi-\tau\varphi)}, \qquad \text{(b)}$$

$$v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)e^{-i(\sigma\psi+\tau\varphi)} + v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)e^{-i(\sigma\psi-\tau\varphi)}, \qquad \text{(c)}$$

$$v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)e^{-i(\sigma\psi+\tau\varphi)} - v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)e^{-i(\sigma\psi-\tau\varphi)}, \qquad \text{(d)}$$

wo

$$v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) = \cos^s\frac{\vartheta}{2}\sin^d\frac{\vartheta}{2}\cdot F\left(-\varrho,\ 1+\varrho+s+d,\ 1+d,\ \sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)$$

und

$$v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right) = \cos^d\frac{\vartheta}{2}\sin^s\frac{\vartheta}{2}\cdot F\left(-\varrho,\ 1+\varrho+s+d,\ 1+s,\ \cos^2\frac{\vartheta}{2}\right)$$

ist, so werden sie bei diesen Transformationen nur mit ± 1 multipliziert. Die folgende Tabelle gibt das Ergebnis in leicht ersichtlicher Weise für jede Funktion an.

	σ, τ beide gerade			σ, τ beide ungerade			σ gerade, τ ungerade			τ gerade, σ ungerade		
	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ	α	β	γ
a	+	+	+	−	−	+	−	+	−	+	−	−
b	+	−	−	−	+	−	−	−	+	+	+	+
c	+	+	+	−	−	+	−	+	−	+	−	−
d	+	−	−	−	+	−	−	−	+	+	+	+

Für σ oder $\tau = 0$, also $d = s$, werden die Jacobischen Polynome F in $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ und $\cos^2\frac{\vartheta}{2}$ vollständig symmetrisch, somit

$$v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) = \pm\, v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right).$$

Da die Funktion $v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)$ genau ϱ Knoten besitzen muß, ist in diesem Falle $v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right) = (-1)^\varrho \cdot v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)$.

Man erhält dann folgende Anzahlen zweizähliger Invarianten:

1. j ungerade:

	$\sigma \longleftrightarrow \tau$		Invarianten	Gesamtzahl der Invarianten
$\varrho = 0$	j	j	0	
	j	$j-1$	2	
	j	$j-2$	0	
	j	$j-3$	2	$j-1$
	⋮	⋮	⋮	
	j	1	0	
	j	0	0	
$\varrho = 1$	$j-1$	$j-1$	2	
	$j-1$	$j-2$	2	
	$j-1$	$j-3$	4	$3j-4$
	⋮	⋮	⋮	
	$j-1$	1	2	
	$j-1$	0	1	
⋮	⋮	⋮		
$\varrho = j$	0	0	0	0

2. j gerade:

	$\sigma \longleftrightarrow \tau$		Invarianten	Gesamtzahl der Invarianten
$\varrho = 0$	j	j	2	$3j+1$
	j	$j-1$	2	
	j	$j-2$	4	
	j	$j-3$	2	
	⋮	⋮	⋮	
	j	2	4	
	j	1	2	
	j	0	3	
$\varrho = 1$	$j-1$	$j-1$	0	j
	$j-1$	$j-2$	2	
	$j-1$	$j-3$	0	
	⋮	⋮	⋮	
	-1	1	0	
	$j-1$	0	2	
$\varrho = 2$	$j-2$	$j-2$	2	$3j-5$
	$j-2$	$j-3$	2	
	⋮	⋮	⋮	
	$j-2$	1	2	
	$j-2$	0	3	
⋮	⋮	⋮		
$\varrho = j$	0	0	1	1

Durch Addition erhält man, wenn j ungerade ist, im ganzen $\frac{2j^2-j-1}{2}$, wenn aber j gerade ist, $\frac{2j^2+5j+2}{2}$ zweizählige Invarianten. Das ist aber gerade das, was sich bei Gültigkeit unseres Satzes aus den Schwingungen ergibt.

§ 3. Rotationsschwingungsspektrum. Spezifische Wärme von Methan. Wir stellen zunächst einige Sätze auf über die Symmetriecharaktere, die entstehen, wenn zwei Eigenfunktionen, von denen jede einen bestimmten Symmetriecharakter hat, miteinander multipliziert werden. Wir werden diese Sätze sogleich bei der Zusammensetzung der Schwingungen miteinander und der Zusammensetzung von Rotation und Schwingung verwenden.

Satz 1. Bei der Multiplikation zweier Funktionen vom Charakter $\overline{1\,2\,3},4$ erhält man Funktionen der vier folgenden Charaktere: $\overline{1\,2\,3\,4}$; $\overline{1\,2},\overline{3\,4}$; $\overline{1\,2\,3},4$; $\{1\,2\,3\}\,4$, oder Kombinationen von ihnen (aus denen man aber stets die reinen Charaktere herstellen kann).

Satz 2. Die Multiplikation zweier Funktionen vom Charakter $\overline{1\,2},\overline{3\,4}$ liefert Funktionen der folgenden drei Symmetriecharaktere: $\overline{1\,2\,3\,4}$; $\{1\,2\,3\,4\}$; $\overline{1\,2},\overline{3\,4}$, oder Kombinationen von ihnen.

Satz 3. Die Multiplikation einer Funktion vom Charakter $\overline{1\,2\,3},\,4$ mit einer Funktion vom Charakter $\overline{1\,2},\overline{3\,4}$ liefert Funktionen der beiden Charaktere $\overline{1\,2\,3},\,4$ und $\{1\,2\,3\}\,4$ oder Kombinationen von ihnen.

Beweis*. 1. Die im ersten Faktor stehende Funktion kann man durch drei linear-unabhängige Funktionen vom Charakter $\overline{1\,2\,3},\,4$ darstellen, z. B. durch die drei orthogonalen Funktionen A, B, C. Bezeichnen wir eine in 1, 2 und 3 symmetrische Funktion dieses Charakters mit $\overline{1\,2\,3},\,4$ usw., so ist

$$A = \overline{1\,3\,4},\,2 + \overline{1\,2\,4},\,3 - \overline{2\,3\,4},\,1 - \overline{1\,2\,3},\,4,$$
$$B = \overline{2\,3\,4},\,1 + \overline{1\,3\,4},\,2 - \overline{1\,2\,4},\,3 - \overline{1\,2\,3},\,4,$$
$$C = \overline{2\,3\,4},\,1 + \overline{1\,2\,4},\,3 - \overline{1\,3\,4},\,2 - \overline{1\,2\,3},\,4.$$

Bezeichnet man die im zweiten Faktor auftretenden orthogonalen Funktionen mit A', B', C', so kann man folgende neun Funktionen bilden deren Symmetrieeigenschaften auf der rechten Seite angegeben sind:

$$A\,A' + B\,B' + C\,C' = \overline{1\,2\,3\,4}$$
$$\left.\begin{array}{l} A'\,B + A\,B' + B'\,C + B\,C' + A'\,C + A\,C' \\ A'\,B + A\,B' - B'\,C - B\,C' - A'\,C - A\,C' \\ -A'\,B - A\,B' - B'\,C - B\,C' + A'\,C + A\,C' \end{array}\right\} \overline{1\,2\,3},\,4$$
$$\left.\begin{array}{l} A'\,B - A\,B' + B'\,C - B\,C' + A'\,C - A\,C' \\ A'\,B - A\,B' - B'\,C + B\,C' - A'\,C + A\,C' \\ -A'\,B + A\,B' - B'\,C + B\,C' + A'\,C - A\,C' \end{array}\right\} \{1\,2\,3\}\,4$$
$$\left.\begin{array}{l} A\,A' - B\,B' \\ B\,B' - C\,C' \end{array}\right\} \{1\,2\}\{3\,4\}$$

Daß dies Charaktere sind, folgt daraus, daß die letzten acht Funktionen verschwinden, wenn man sie stärker symmetrisch bzw. antisymmetrisch macht.

2. Führen wir die Bezeichnung ein:

$$A = \overline{1\,2},\overline{3\,4},\quad B = \overline{1\,4},\overline{2\,3},\quad C = \overline{1\,3},\overline{2\,4}\quad (A + B + C = 0),$$

und ebenso A', B', C' und

$$\mathsf{A} = \{1\,2\}\{3\,4\},\quad \mathsf{B} = \{1\,4\}\{2\,3\},\quad \Gamma = \{1\,3\}\{2\,4\}\ (\mathsf{A} + \mathsf{B} + \Gamma = 0)$$

---

* Einem freundlichen Hinweis Herrn Prof. Hunds verdanken wir die Kenntnis, daß man obige Sätze sehr leicht geometrisch einsehen kann, wenn man die Charaktere in orthogonaler Form aufzeichnet. Da aber der Beweis, daß wirklich Charaktere vorliegen, in einigen Fällen anschaulich nicht leicht ersichtlich ist, geben wir einen kurzen analytischen Beweis, der dem geometrischen wesentlich nachgebildet ist.

so kann man folgende Funktionen bilden:

$$A\,A' + B\,B' + C\,C' = \overline{1\,2\,3\,4},$$
$$\mathsf{A}\,B + A\,\mathsf{B} + \mathsf{A}\,C - A\,\Gamma + \mathsf{B}\,C - B\,\Gamma = \{1\,2\,3\,4\},$$
$$\left.\begin{matrix} A'\,B + A\,B' \\ A'\,C + A\,C' \end{matrix}\right\} \overline{1\,2},\ \overline{3\,4}.$$

Daß Charaktere vorliegen, folgt auch für die beiden letzten Funktionen daraus, daß sie stärker symmetrisch gemacht in die erste Funktion übergehen.

3. Mit der Bezeichnung

$$\begin{array}{l|l} A = \overline{1\,3\,4},\ 2 + \overline{1\,2\,4},\ 3 - \overline{2\,3\,4},\ 1 - \overline{1\,2\,3},\ 4 & A' = \overline{1\,2},\ \overline{3\,4} \\ B = \overline{2\,3\,4},\ 1 + \overline{1\,3\,4},\ 2 - \overline{1\,2\,4},\ 3 - \overline{1\,2\,3},\ 4 & B' = \overline{1\,3},\ \overline{2\,4} \\ C = \overline{2\,3\,4},\ 1 + \overline{1\,2\,4},\ 3 - \overline{1\,3\,4},\ 2 - \overline{1\,2\,3},\ 4 & C' = \overline{1\,4},\ \overline{2\,3}, \end{array}$$

wo $A' + B' + C' = 0$ ist, erhält man die Funktionen

$$\left.\begin{matrix} A'\,B + B'\,C + C'\,A \\ A'\,B - B'\,C - C'\,A \\ -A'\,B - B'\,C + C'\,A \end{matrix}\right\} \overline{1\,2\,3},4, \qquad \left.\begin{matrix} A'\,A + B'\,B + C'\,C \\ A'\,A - B'\,B - C'\,C \\ -A'\,A - B'\,B + C'\,C \end{matrix}\right\} \{1\,2\,3\}\,4.$$

Die ersten drei Funktionen verschwinden, wenn man sie ganz symmetrisch macht, die letzten drei gehen ineinander über, wenn man sie ganz antisymmetrisch zu machen versucht. Es liegen also Charaktere vor.

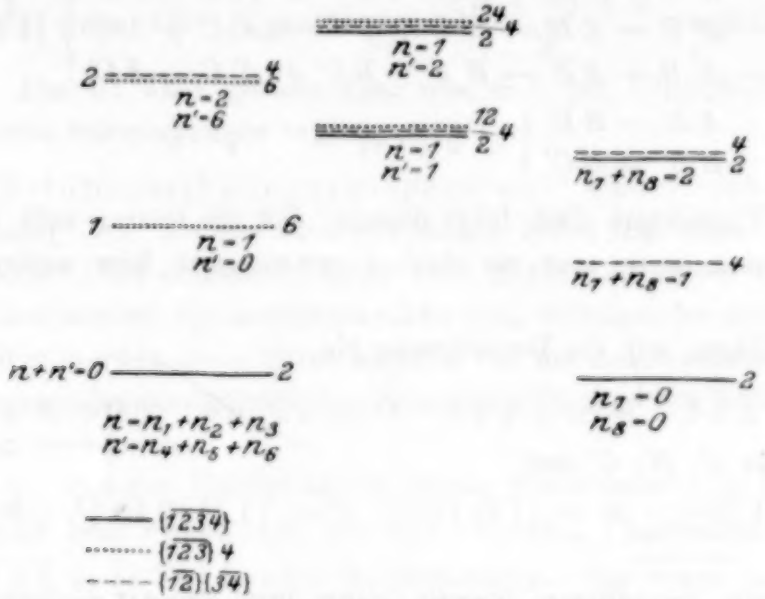


Fig. 6. Zusammensetzung der Schwingungen.

Durch Anwendung dieser Sätze kann man, wie gesagt, sofort angeben, welche Symmetriecharaktere bei der Zusammensetzung zweier Schwingungsterme oder eines Schwingungsterms mit einem Rotationsterm

entstehen. Für die kleinsten Werte der Quantenzahlen ist das Ergebnis in Fig. 6 und 7 aufgezeichnet. Die rechts neben den Strichen stehenden Zahlen geben die Anzahlen der linear-unabhängigen Funktionen an, in denen der betreffende Charakter auftritt.

Die bei den Schwingungs- und den Rotationsschwingungstermen für jeden Wert der Quantenzahlen dicht nebeneinander liegenden Terme reziproken Symmetriecharakters (wir können sie also bei der benutzten Bezeichnung der Charaktere nicht unterscheiden) sind in den Figuren nicht

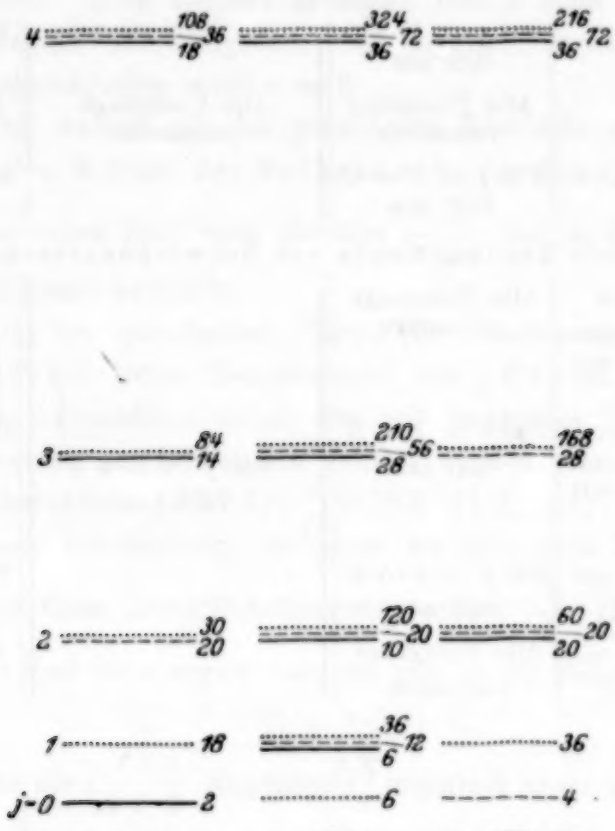


Fig. 7. Rotationsschwingungsterme.

einzeln, sondern stets als zusammenfallend eingezeichnet. Denn sie liegen so nahe beieinander, daß sie mit unseren Hilfsmitteln bei der Beobachtung wohl niemals getrennt werden können.

Beachtet man, daß nur Terme mit gleichem Symmetriecharakter miteinander kombinieren können, so folgt daraus das Fehlen bestimmter Übergänge. In der folgenden Tabelle haben wir dies für die kleinsten Werte der Quantenzahlen übersichtlich zusammengestellt.

Übergänge.

	P-Zweig	*Q*-Zweig	*R*-Zweig
Kombination eines Schwingungsterms mit einem von reziprokem Charakter.			
$S = \overline{1\,2\,3\,4}$ mit $S = \{1\,2\,3\,4\}$	Alle Übergänge fallen aus	Es finden nur statt $j = 2 \to 2,\ 4 \to 4,\ \ldots$	Alle Übergänge fallen aus
$S = \overline{1\,2\,3}, 4$ mit $S = \{1\,2\,3\}\,4$	Alle Übergänge finden statt	Nur $j = 0 \to 0$ fällt aus	Alle Übergänge finden statt
Die beiden kombinierenden Schwingungsterme haben denselben Charakter.			
$S = \{\overline{1\,2\,3\,4}\}$	Nur $j = 1 \to 0$ fällt aus	Alle Übergänge vorhanden	Nur $j = 0 \to 1$ fällt aus
$S = \{\overline{1\,2\,3}\}\,4$	Alle Übergänge vorhanden		Alle Übergänge vorhanden
$S = \{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$	Nur $j = 1 \to 0$ fällt aus		Nur $j = 0 \to 1$ fällt aus
Andere Kombinationen von Schwingungstermen.			
$S = \overline{1\,2\,3\,4}$ mit $S = \overline{1\,2\,3}, 4$ oder $S = \{1\,2\,3\,4\}$ mit $S = \{1\,2\,3\}\,4$	Alle Übergänge vorhanden		Alle Übergänge vorhanden
$S = \overline{1\,2\,3\,4}$ mit $S = \{1\,2\,3\}\,4$ od. $S = \{1\,2\,3\,4\}$ mit $S = \overline{1\,2\,3}, 4$	Nur $j = 1 \to 0$ fällt aus	Nur $j = 0 \to 0$ fällt aus	Nur $j = 0 \to 1$ fällt aus
$S = \{\overline{1\,2\,3\,4}\}$ mit $S = \{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$	Nur $j = 1 \to 0$ fällt aus		Nur $j = 0 \to 1$ fällt aus
$S = \{\overline{1\,2\,3}\}\,4$ mit $S = \{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\}$	Alle Übergänge vorhanden		Alle Übergänge vorhanden

Führen wir einen Kernspin $\left(\text{Drehimpuls } \frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi}\right)$ ein und machen die Annahme, daß nur antisymmetrische Eigenfunktionen wirklich vorkommen, so treten alle im vorhergehenden gefundenen Charaktere auf, aber mit verschiedenem statistischen Gewicht, nämlich

$$\{\overline{1\,2\,3\,4}\} : \{\overline{1\,2\,3}\}\,4 : \{\overline{1\,2}\}\{\overline{3\,4}\} = 5 : 3 : 1.$$

Von den Charakteren (1) würden jedoch nur die drei letzten, c), d), e), auftreten. Denn nur sie können durch das Hinzukommen eines Spins zu antisymmetrischen ergänzt werden. Aber wir konnten ja bei der von uns oben angewandten Methode zur Bestimmung der Symmetriecharaktere in (1) nicht mehr die Charaktere von ihren reziproken unterscheiden.

Im ultraroten Absorptionsspektrum des Methans hat Cooley* bei $\lambda = 7{,}7\,\mu$ eine Bande gemessen, bei der der Linienabstand $9{,}77\,\mathrm{cm}^{-1}$, also etwa das Doppelte des in einer Bande bei $3{,}31\,\mu$ von ihm gefundenen Abstandes $5{,}41\,\mathrm{cm}^{-1}$. Und in einer schwachen Bande bei $3{,}5\,\mu$ hat er sogar den etwa dreifachen Linienabstand $15{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$ gefunden. Wir können dies Ergebnis nicht deuten. Dennison** hat versucht, den halben Linienabstand durch eine Aufspaltung zu erklären, die durch das Vorhandensein eines resultierenden Elektronenimpulses vom Betrage $\frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi}$ verursacht würde. Diese Erklärung dürfte jedoch nicht mehr statthaft sein, da dem Methan eine edelgasähnliche, impulslos abgeschlossene Elektronenschale zugeschrieben werden muß.

Zum Schluß wollen wir die gefundenen Resultate zur Berechnung der spezifischen Wärme des Methans unter der Annahme verwenden, daß das Proton einen Spin vom Betrage $\frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi}$ hat und nur antisymmetrische Funktionen auftreten.

Der Anstieg der spezifischen Wärme (bei konstantem Volumen) der Gase von $\frac{3}{2}RT$ bei tiefen Temperaturen auf $\frac{5}{2}RT$ bei höheren Temperaturen kann bekanntlich durch das mit steigender Temperatur zunehmende Einsetzen der Rotationen erklärt werden. Da die drei vorkommenden Charaktere $\{1\,2\,3\,4\}$, $\{1\,2\,3\}\,4$, $\{1\,2\}\{3\,4\}$ wahrscheinlich nicht miteinander kombinieren, verhalten sie sich nach Dennison wie drei unabhängige Gase, deren Rotationswärmen bzw. $\frac{C_1}{R}$, $\frac{C_2}{R}$, $\frac{C_3}{R}$ sind. Das Gemisch dieser drei Gase ergibt dann im ganzen die Rotationswärme:

$$\frac{C_r}{R} = \frac{5\,C_1 + 3\,C_2 + C_3}{9\,R}, \tag{22}$$

wo wieder

$$\left.\begin{aligned} \frac{C_i}{R} &= \sigma^2 \frac{d^2 \log Q_i}{d\,\sigma^2}, \\ \sigma &= \frac{h^2}{8\,\pi^2\,A\,k\,T}, \quad Q_i = \sum_j g_j^i\, e^{-j(j+1)\sigma}, \end{aligned}\right\} \; i = 1, 2, 3,$$

ferner R die molare Gaskonstante, A das Trägheitsmoment und g_j^i das statistische Gewicht des zu j gehörenden Rotationsterms vom i-ten der obigen drei Charaktere ist.

---

* J. P. Cooley, Astrophys. Journ. **62**, 73, 1925.

** D. M. Dennison, ebenda, S. 84.

Da der Charakter $\{1\,2\}\{3\,4\}$ mit seinem reziproken $\overline{1\,2}, \overline{3\,4}$ identisch ist, hat man für ihn also das Doppelte der in der Tabelle S. 21 angegebenen Anzahl zu berücksichtigen. Man erhält dadurch

$$\left.\begin{aligned} Q_1 &= 1 + 7\,e^{-12\sigma} + 9\,e^{-20\sigma} + \cdots, \\ Q_2 &= 9\,e^{-2\sigma} + 15\,e^{-6\sigma} + 42\,e^{-12\sigma} + 54\,e^{-20\sigma} + 99\,e^{-30\sigma} + \cdots, \\ Q_3 &= 2\,(10\,e^{-6\sigma} + 18\,e^{-20\sigma} + 22\,e^{-30\sigma} + \cdots). \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Nach dem Differenzieren hebt sich der Faktor 2 von Q_3 allerdings wieder heraus, was bedeutet, daß die spezifische Wärme eines Gases nur

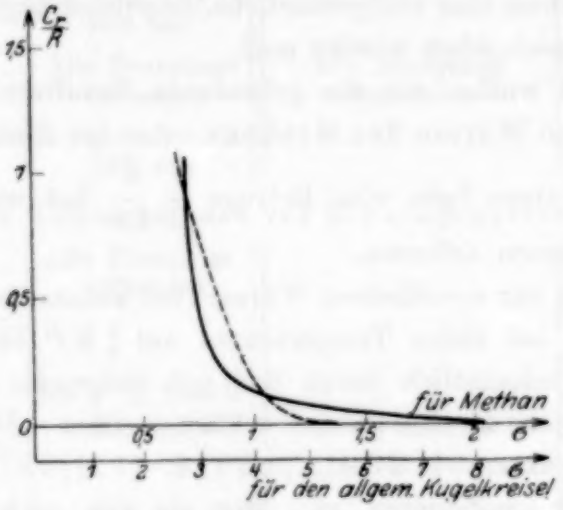


Fig. 8. Spezifische Wärme von Methan.
Als Vergleichskurve ist in die Figur gestrichelt der Verlauf der spezifischen Wärme des allgemeinen Kugelkreisels eingezeichnet.

von dem Verhältnis der im Mol vorkommenden Zustände abhängt. Es ist zu beachten, daß nicht etwa in (22) vor C_3 der Faktor 2 hinzuzufügen ist, denn es kommen nur die Zustände des „Gases“ $\{1\,2\}\{3\,4\}$ doppelt vor, nicht aber das Gas selbst.

Aus (23) folgt:

$$\frac{C_1}{R} = \sigma^2\,(1008\,e^{-12\sigma} + 3600\,e^{-20\sigma} - 14\,100\,e^{-24\sigma} - \cdots),$$

$$\begin{aligned} \frac{C_2}{R} = \sigma^2\,(&26{,}66\,e^{-4\sigma} - 88{,}88\,e^{-8\sigma} + 466{,}6\,e^{-10\sigma} + 222{,}2\,e^{-12\sigma} \\ &- 1524\,e^{-14\sigma} - 494\,e^{-16\sigma} + 6120\,e^{-18\sigma} - 3356\,e^{-20\sigma} \\ &- 15\,300\,e^{-22\sigma} + 17\,500\,e^{-24\sigma} + \cdots), \end{aligned}$$

$$\frac{C_3}{R} = \sigma^2\,(353\,e^{-14\sigma} + 1270\,e^{-24\sigma} - 1270\,e^{-28\sigma} + \cdots).$$

Berücksichtigt man bei der Ausrechnung alle Glieder bis einschließlich zum Exponenten $30\,\sigma$, so erhält man folgenden Verlauf der Rotationswärme:

Spezifische Wärme von Methan.

σ	C_r/R
0,7	0,934
0,8	0,3286
0,9	0,2027
1,0	0,1632
2,0	0,0119
3,0	0,0004

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung Herrn Professor Hunds in Göttingen begonnen und zum größten Teil hier in Rostock angefertigt. Für die Anregung und ständige wertvolle Unterstützung möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Hund meinen herzlichsten Dank sagen.

Rostock, Physik. Institut, theoretische Abteilung.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Das Entstehen des He-Spektrums bei elektrischer Anregung.

Von **L. S. Ornstein, H. C. Burger** und **W. Kapuscinski** in Utrecht.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Aus thermoelektrischen Messungen der Intensitäten von Heliumlinien werden Schlüsse über den Mechanismus des Leuchtens gezogen. Es wird gezeigt, daß die Emission nicht durch Wiedervereinigung zustande kommt. Neben direkter Anregung spielt der Atomstoß eine bedeutende Rolle. Für direkte Anregung durch Elektronenstoß gilt eine Vorzugsregel, die der Auswahlregel für Strahlung analog ist.

1. Die Hauptfrage beim Studium der Intensitäten von Spektrallinien st die nach der Abhängigkeit der in jeder Wellenlänge ausgestrahlten Energie von den Eigenschaften des Atoms und von den äußeren Bedingungen. Die bis jetzt gemachten quantitativen Messungen beziehen sich hauptsächlich auf den ersten Teil dieser Frage. Man hat systematisch diejenigen Fälle untersucht, wo die äußeren Umstände möglichst wenig Einfluß haben und also die Intensitätsverhältnisse durch die Eigenschaften des Atoms bestimmt werden (Multipletts, Zeemaneffekt, Starkeffekt).

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns nun die Aufgabe gestellt, einen Beitrag zum zweiten Teil des Problems zu liefern und also den Einfluß der äußeren Bedingungen untersucht. Unsere Untersuchung bezieht sich auf die elektrische Anregung von He verschiedener Drucke, welches Element wegen seiner leichten Handhabung gewählt ist. Wenn man versucht, den Mechanismus des Leuchtens eines elektrisch angeregten Gases zu verstehen, hat man zu erforschen, in welcher Weise die Atome in energiereichere Zustände gebracht werden. Es bestehen dafür die folgenden Möglichkeiten:

Durch Elektronenstoß werden Atome im Grundzustand angeregt. Beim Zurückfallen in energieärmere Zustände entsteht Anregungsleuchten. Auch können die Atome durch Elektronenstoß ionisiert werden und dann durch Strahlung allmählich über Zwischenzustände in den Grundzustand zurückkehren (Ionisierungsleuchten, Ausregungsspektrum). Es ist selbstverständlich, daß auch ein partielles „Ausregungspektrum“ entstehen kann, wenn ein bestimmter angeregter Zustand Zufuhr erhält, sowohl durch direkte Anregung wie durch Zurückfallen von Atomen aus energiereicheren Zuständen.

Weiter können die Elektronen auch angeregte Atome treffen, wobei sowohl energetisch höhere wie auch niedrigere Zustände entstehen können. Stöße von Atomen im Grundzustand mit angeregten Atomen können eine neue Energieverteilung hervorrufen, wobei ein anderer angeregter Zustand entsteht.

Schließlich kann durch Absorption von Strahlung die Verteilung der Atome über die verschiedenen Zustände geändert werden.

Wir haben versucht, durch Messung der Intensität von Linien als Funktion von Druck und Stromstärke zu ermitteln, in welchem Maße die verschiedenen Möglichkeiten eine Rolle spielen.

2. Experimentelle Methoden. Als Lichtquelle wurde für Drucke von 40 bis 12 mm ein einfaches Geisslerrohr benutzt. Das Licht der

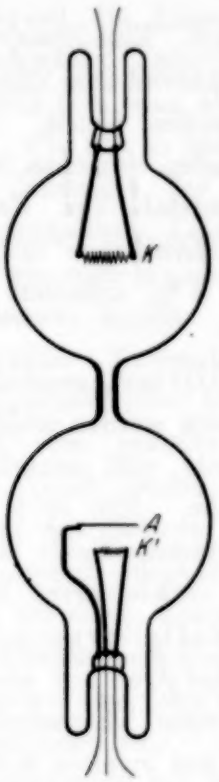


Fig. 1. Glühkathodenrohr.

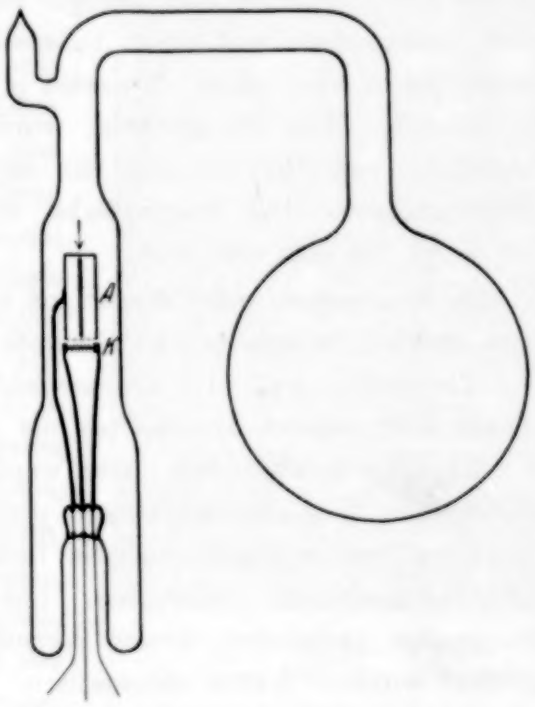


Fig. 2. Glühkathodenrohr für sehr niedrigen Druck.

Kapillare, deren Abmessungen bekannt waren, ist gemessen worden. Für Drucke von 7 bis 0,3 mm hatte das Rohr die in Fig. 1 angegebene Form. K ist eine Glühkathode und A eine Nickelanode, die durch eine Hilfsglühkathode K' entgast war. Auch bei diesen Drucken wurde das Leuchten der Kapillare untersucht. Die Glühkathode war notwendig, um bei der verfügbaren Spannung Stromdurchgang zu ermöglichen.

Schließlich wurde noch eine Lichtquelle für Drucke von 0,01 und 0,05 mm untersucht, deren Bau in Fig. 2 dargestellt ist.

Die von der Glühkathode *K* emittierten Elektronen werden in die zylinderförmige Anode *A* geschossen und das aus dem Spalt *S* austretende Licht untersucht.

Alle Röhren waren aus Supraxglas angefertigt. Die Absorption dieses Glases wurde an einer flachen Platte aus demselben Glas gemessen. Das He, das zur Füllung diente, wurde aus Monazitsand gewonnen und sorgfältig gereinigt. Auch die Röhren wurden durch Erhitzen gründlich von Fremdgasen befreit. Die Reinheit wurde spektral geprüft und das Fehlen von fremden Linien als Kriterium der Reinheit betrachtet. In einigen Röhren trat nach langem Betrieb Wasserstoff auf. In diesen Fällen wurde das Rohr neu gereinigt und gefüllt.

Alle Messungen wurden mit Gleichstrom ausgeführt. Eine Spannung zwischen 440 und 1500 Volt genügte zum Betrieb, während zum Zünden oft ein Induktorium, mit einer Außenelektrode verbunden, diente. Die verwendeten Stromstärken variierten je nach Umständen zwischen 0,03 und 150 mA. Die Stromstärke wurde reguliert mittels sgn. Neonwiderständen von Philips und für die kleinsten Stromstärken mittels Silitwiderständen. Die Stromstärke war innerhalb 1 % konstant zu halten, wenn das Gas rein war.

Alle Messungen, außer denjenigen bei 0,05 und 0,01 mm, geschahen thermoelektrisch, einerseits weil ultrarote Linien gemessen werden mußten, und andererseits, weil die thermoelektrische Methode viel schneller, bequemer und genauer arbeitet als die photographische. Ein Bild des in der Kapillare leuchtenden Gases wurde auf den primären Spalt eines geradsichtigen Glasmonochromators projiziert. Ein verkleinertes Bild des zweiten Spaltes wurde auf die Lötstelle eines Moll-Burgerschen Vakuumthermoelements entworfen. Das Thermoelement war mit einem Galvanometer verbunden, dessen Ausschlag mittels eines Thermorelais vergrößert wurde. Durch automatische Drehung der den zweiten Kollimator und das Thermoelement tragenden Schiene ziehen die Spektrallinien an dem sekundären Spalt vorbei, und das Galvanometer erfährt Ausschläge, welche registriert wurden. In Fig. 3 findet man die Darstellung einer solchen Registrierung der Linien 10830, 5876, 7065, 10830, wobei jede Linie einmal wiederholt ist*.

* Die Unruhe des Nullstandes ist, wie G. Ising (Phil. Mag. (7) **1**, 827, 1926) bemerkt hat, der Brownschen Bewegung zuzuschreiben.

Es wurde kontrolliert, daß bei den vorkommenden Strahlungsintensitäten die Ausschläge den Intensitäten proportional sind.

Die spektrale Empfindlichkeit der Kombination Monochromator-Thermoelement wurde mittels einer energetisch geeichten Glühlampe gemessen. Die Durchlässigkeit der Prismen des Monochromators ist für Wellenlängen kleiner als 4000 Å so klein, daß Messungen unmöglich waren. Auf die Messung der ultravioletten He-Linien haben wir deshalb verzichtet. Auch nach den größeren Wellenlängen war das Durchlässigkeitsgebiet beschränkt; während die Linie 10830 fast ungeschwächt hindurchging, wurde 20582 fast ganz absorbiert.

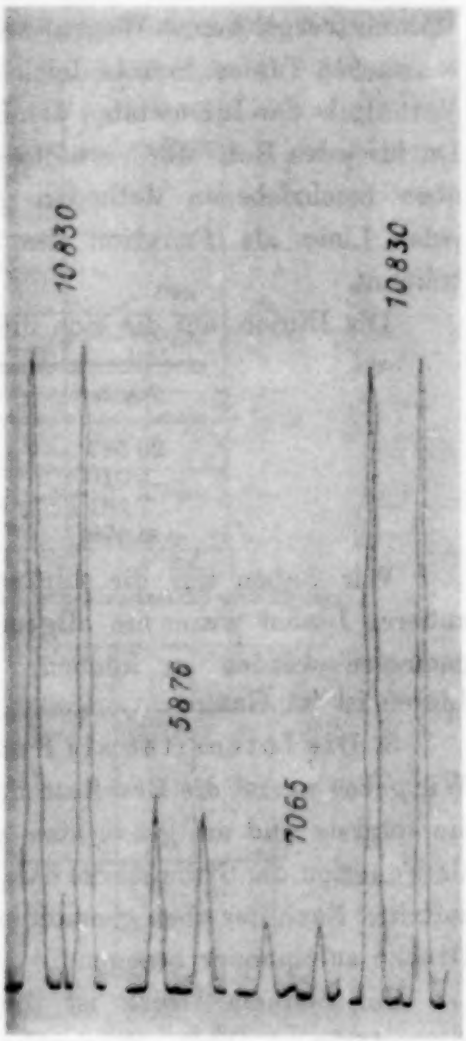


Fig. 3. Registrierte Kurve der Linien 10830, 5876, 7065, 10830.

Für das zu lösende Problem war die Kenntnis der Intensität dieser letztgenannten Linie so wichtig, daß wir sie mittels einer Gitteraufstellung gemessen haben. Das im National Physical Laboratory angefertigte Echelette-Gitter hat 950 Linien/cm und eine geritzte Oberfläche von $4 \times 5\,\text{cm}^2$. Durch automatische Drehung des Gitters ziehen die Linien an einem sekundären Spalt vorbei, der auf einem Vakuumthermoelement, verbunden mit Relais-Galvanometer, dessen Ausschläge registriert wurden, abgebildet ist. Die Absorption der Strahlung in der Wand des Vakuumthermoelements war vernachlässigbar, die in der Wand des Geisslerrohres wurde gemessen.

Die oben beschriebenen Methoden können nur dazu dienen, um für ein Rohr verschiedene Linien zu vergleichen oder eine Linie als Funktion der Stromstärke zu messen. Die Vergleichung der Intensitäten derselben Linie für Röhren verschiedener Drucke oder Kapillardurchmesser wurde in folgender Weise vorgenommen.

In einem bekannten Abstand von der Röhre wurde eine Oberflächenthermosäule hingestellt. Zwischen Röhre und Thermosäule befand sich ein Filter, das hauptsächlich nur die Linie 10830 durchließ. Durch Vertauschung der Röhren, die sich im selben Abstand von der Thermosäule befanden, wurden die Intensitäten dieser Linie für verschiedene Röhren verglichen. Wegen der geringen Durchlässigkeit der anderen schwachen Linien konnte leicht korrigiert werden. So findet man das Verhältnis der Intensitäten der Linie 10830 für die verschiedenen Röhren. Da für jedes Rohr das Verhältnis dieser Linie zu den anderen mittels der oben beschriebenen Methoden gemessen ist, ist nunmehr die Intensität jeder Linie als Funktion des Druckes oder des Kapillardurchmessers bekannt.

Die Linien, auf die sich die Messungen beziehen, sind die folgenden:

Singulett	Triplett	
20 582	10 830	$2\,S - 2\,P$
5 016	—	$2\,S - 3\,P$
7 281	7 065	$2\,P - 3\,S$
6 678	5 876	$2\,P - 3\,D$

Wir haben nur die starken Linien des Heliums untersucht. Die anderen Linien waren im allgemeinen zu schwach, um thermoelektrisch gemessen werden zu können. Eine photographische Messung dieser Linien ist im Gange.

3. Die Intensität als Funktion von Stromstärke und Druck. Wir geben zuerst die Resultate für die Linie 10830 ($2\,^3S - 2\,^3P$), welche die stärkste und am genauesten gemessene ist. In Fig. 4 ist diese Linie als Funktion der Stromstärke dargestellt, während der Druck als Parameter auftritt. Nach der oben genannten Methode sind die Kurven verschiedener Drucke aufeinander bezogen.

Bei kleinem Druck ist die Intensität ungefähr proportional der Stromstärke. Diese Proportionalität ist hauptsächlich geprüft für größere Stromstärken (bis 150 mA), welche in Fig. 4 nicht dargestellt sind. Bei größerem Druck biegt sich die Linie um, und zwar bei desto kleinerer Stromstärke je größer der Druck ist. Wir werden später erläutern, daß man diese Erscheinung der Selbstabsorption zuschreiben kann.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß die Intensität bei wachsendem Druck erst zunimmt und dann wieder abnimmt. Der Schnittpunkt der 7- und 12-mm-Kurven zeigt, daß der Druck, bei dem das Maximum erreicht wird, von der Stromstärke abhängig ist.

Man sollte erwarten, daß bei schwachem Strom die Intensität der Stromstärke proportional sein wird. Um das zu prüfen, kann man den Quotienten von Intensität und Stromstärke (I/i) als Funktion der letzteren betrachten. In Fig. 5 ist dieser Quotient für verschiedene Drucke dargestellt. Der Maßstab von I/i ist so gewählt, daß das Maximum der Kurven den gleichen Wert erhält, so daß man aus den Kurven I/i

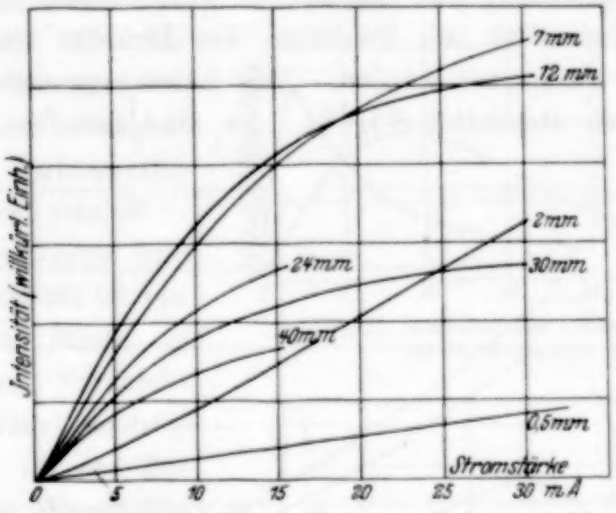


Fig. 4. Intensität der Linie 10830 als Funktion von Stromstärke und Druck.

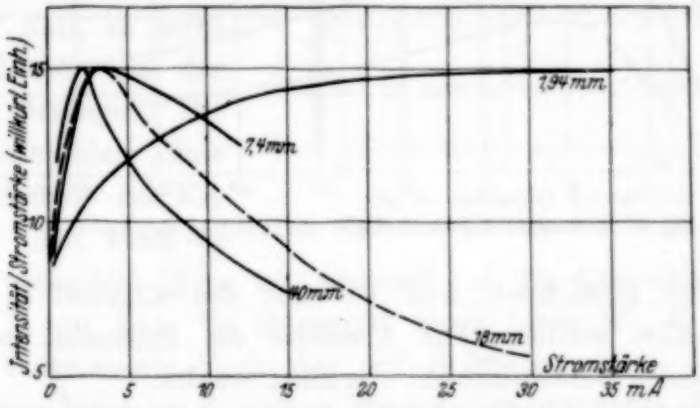


Fig. 5. Intensität pro mA der Linie 10830 als Funktion der Stromstärke.

als Funktion des Druckes nicht ablesen kann. Aus der Fig. 4 liest man ab, daß der Maximalwert von 0,5 bis 12 mm sich etwa fünfzehnfach vergrößert und dann wieder sinkt.

Das in der Kurve von Fig. 5 dargestellte Maximum verschiebt sich mit fallendem Druck nach großen Stromstärken, was durch die kleinere Selbstabsorption erklärt wird.

Sehr wesentlich ist die Abnahme des Quotienten I/i mit fallender Stromstärke. Bei 12 und 20 mm Druck haben wir diese Abnahme bis

zu einer Stromstärke von 0,03 mA sichergestellt. Es war nicht möglich, die Abnahme für die kleinsten Drucke messend zu verfolgen, weil dann bei den kleinen Stromstärken, wo vielleicht eine Abnahme von I/i auftreten könnte, die Intensität zu klein war.

Weil das He-Rohr abgeschmolzen wurde, war es nicht möglich, den Druck kontinuierlich zu variieren; es stand uns nur eine beschränkte Reihe von Druckwerten zur Verfügung. Im Prinzip kann man aber ebensogut die Intensität als Funktion des Druckes messen und die Stromstärke als Parameter wählen. Wir haben aus unseren Messungen diese I–p-Kurven abgeleitet (Fig. 6). Es sind nur für wenige Strom-

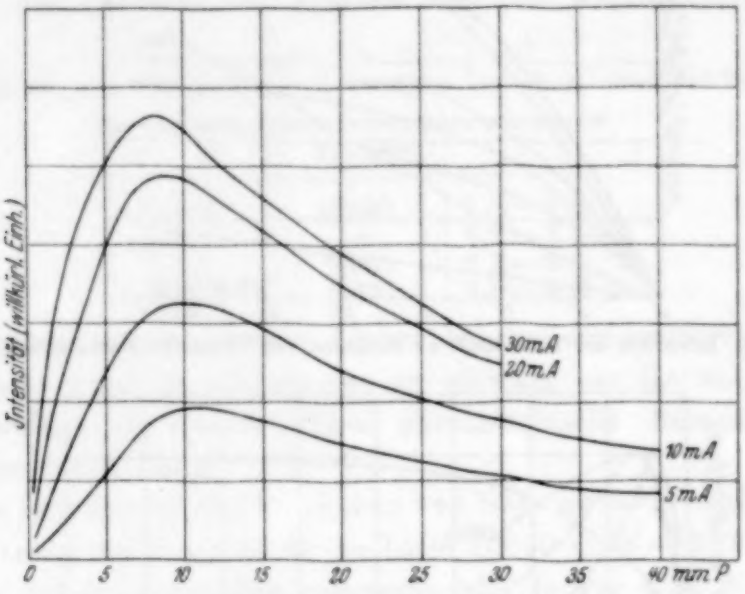


Fig. 6. Intensität der Linie 10830 als Funktion des Druckes.

stärken Kurven gezeichnet, weil wir nur den allgemeinen Typus der Kurven darstellen wollen. Die Abnahme der Intensität bei größerem Druck kann durch Selbstabsorption erklärt werden.

Für die anderen auf S. 38 genannten Linien ist das Verhältnis zu der Linie 10830 gemessen. Daher sind auch diese Linien als Funktion von Stromstärke und Druck bekannt. Es würde sich aber nicht lohnen, alle diese Meßergebnisse hier zu erörtern. Wir beschränken uns deshalb auf die wichtigsten Punkte.

Für fast alle Linien ist der Typus der Kurven I—i, I/i—i und I–p derselbe wie für 10830*.

---

* Die schon genannten photographischen Untersuchungen ergeben dasselbe für eine Anzahl von nicht von uns gemessenen Linien.

Das Maximum von I/i liegt hier bei einer viel größeren Stromstärke als für die Linie 10830. Fig. 7 gibt die $I-p$-Kurven der Linien 5876 ($2\,^3P - 3\,^3D$) und 6678 ($2\,^1P - 3\,^1D$) für etwa 15 mA. Wir bemerken, daß für die Singulettlinie 6678 das Maximum bei einem viel kleineren Druck liegt als für die Triplettlinie 5876.

Ein besonderes Verhalten zeigt die Linie 20582 ($2\,^1S - 2\,^1P$), deren $I/i-i$ Kurve für einen Druck von 12 mm in Fig. 8 dargestellt ist. Wie ersichtlich, fällt I/i bei wachsender Stromstärke, ohne ein Maximum zu zeigen.

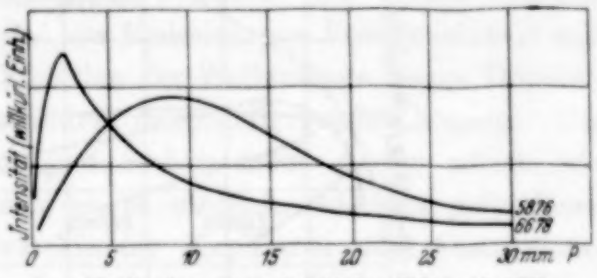


Fig. 7. Intensität der Linien 5876 und 6678 als Funktion des Druckes.

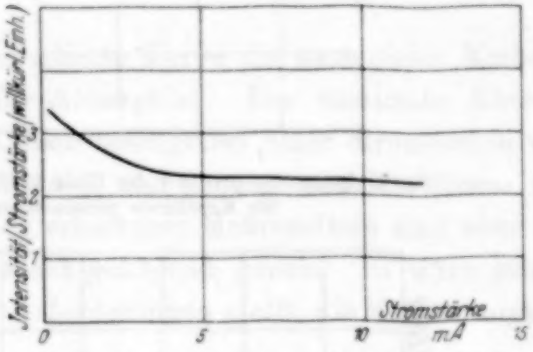


Fig. 8. Intensität pro mA der Linie 20582 als Funktion der Stromstärke bei 12 mm Druck.

4. Die Intensität als Funktion des Kapillardurchmessers. Die gemessene Intensität ist ein Gesamtwert der Strahlung von zahlreichen Volumenelementen. Sehr wichtig ist die Frage, ob der Zustand für jedes dieser Volumenelemente derselbe ist. Ist das der Fall, so wird der Zustand nur von der Stromdichte abhängen. Die totale Intensität einer Linie pro Längeneinheit der Kapillare wird dann, wenn die Absorption vernachlässigbar ist, proportional der Querschnittsfläche der Kapillare. Wenn man die Intensität einer Linie für Kapillaren verschiedener Durchmesser nach der auf S. 38 genannten Methode vergleicht, müssen diese bei derselben Stromdichte proportional dem Quadrat des Durchmessers sein*. Dies alles gilt nur dann, wenn die Absorption sehr klein ist und der Zustand in der Kapillare homogen ist.

Zur Prüfung des obengenannten Gedankens haben wir die Intensität der Linien 10830 und 5876 bei einem Druck von 12 mm für Kapillaren von einem Durchmesser von 2,12, 1,42, 0,92, 0,60 mm mittels Thermosäule und Filter verglichen und sie mit Hilfe des Monochromators als

* Projiziert man die Kapillare auf den Spalt eines Spektrographen, so ist es wohl selbstverständlich, daß man eine Proportionalität mit der ersten Potenz des Durchmessers erwarten muß.

Funktion der Stromstärke gemessen. Um die Meßresultate übersichtlich zu gestalten, haben wir die Intensitäten durch den Querschnitt der Kapillare geteilt und als Funktion der Sromdichte aufgetragen (Fig. 9 und 10). Die Zahlen an den Kurven geben den Wert des Querschnitts

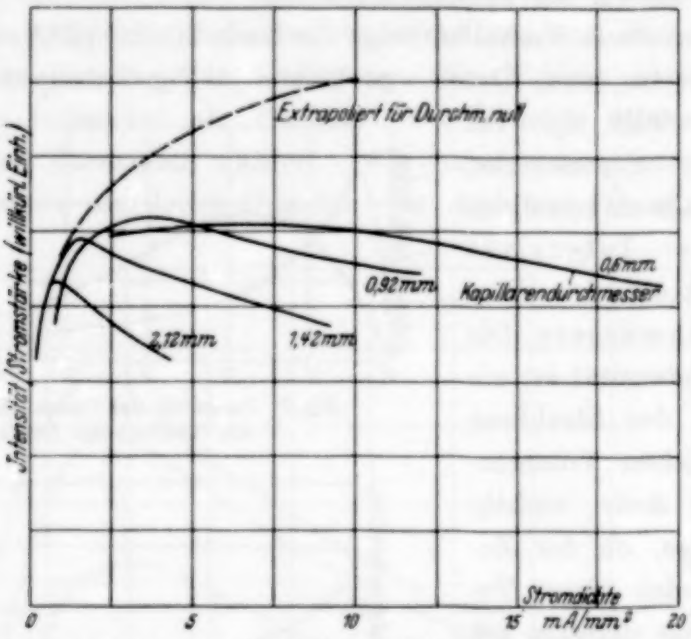


Fig. 9. Intensität pro mA der Linie 10830 als Funktion der Stromdichte für Kapillaren verschiedener Durchmesser.

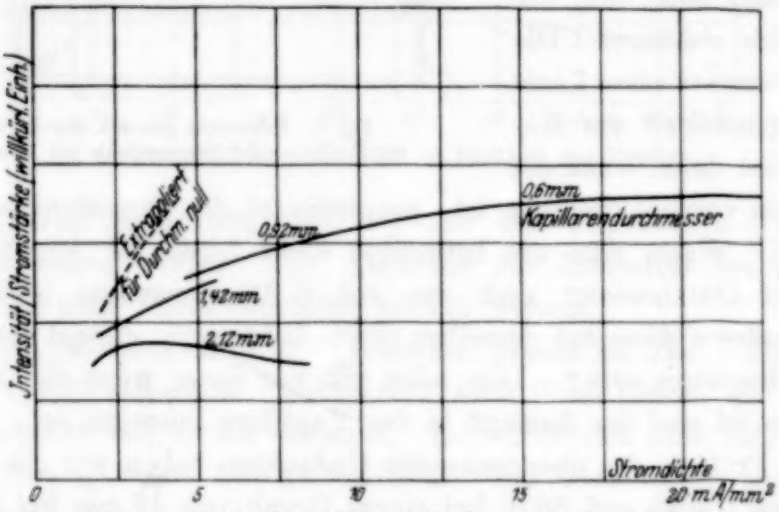


Fig. 10. Intensität pro mA der Linie 5876 als Funktion der Stromdichte für Kapillaren verschiedener Durchmesser.

an. Träfen unsere beiden Annahmen, die der Homogenität und die der fehlenden Absorption, zu, so müßten die Kurven zusammenfallen, soweit es möglich ist, in den engen Kapillaren eine kleine und in den weiten eine große Stromdichte zu erhalten. In der Tat fallen für kleine

Stromdichte und für kleinen Durchmesser die Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit aufeinander. Man kann das erklären, wenn man die Abweichung der vier Kurven der Absorption und nicht der Inhomogenität zuschreibt. Die Absorption wird ja bei kleiner Dicke der leuchtenden Schicht geringer, und da bei kleiner Stromdichte die Zahl der angeregten, die genannten Linien 10830 und 5876 absorbierenden Atome kleiner wird, wird auch in diesem Fall die Absorption geringer.

Man kann aus den Kurven der Fig. 9 und 10 quantitative Schlüsse ziehen. Dazu nehmen wir an, daß die Emission pro Volumeneinheit und der Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge wegen Dopplereffekt durch eine Maxwellsche Kurve dargestellt werden können. Die Temperatur der absorbierenden und emittierenden Atome setzen wir gleich. Unter diesen Annahmen ist es möglich, aus den gefundenen Intensitätsverhältnissen für verschiedene Kapillaren den Absorptionskoeffizienten und die wahre Intensität zu bestimmen. Die hierzu dienende Methode wird bald von Burger und Cittert veröffentlicht werden.

In Fig. 9 und 10 gibt die punktierte Kurve die nach dieser Methode gefundene Emission, korrigiert für Absorption. Der maximale Absorptionskoeffizient im Zentrum der Linien beträgt bei einer Stromdichte von 0,1 A/cm² für die Linie 10830 etwa 2 und scheint ungefähr linear mit der Stromdichte zu verlaufen. Die erhaltenen Meßresultate sind aber für die Bestimmung der Absorption nicht genügend genau. Es wäre jedoch möglich, obwohl es ziemlich hohe Anforderungen stellt, die Meßgenauigkeit zu vergrößern.

Es ist im Prinzip möglich, in der genannten Weise die Absorption jeder Linie als Funktion von Druck und Stromdichte quantitativ zu bestimmen und die Intensität pro Volumeneinheit, korrigiert für Absorption, zu finden. Wir haben auf die große Arbeit, die die Ausführung dieses Gedankens mit sich bringt, verzichtet, da die Absorption für die anderen Linien bedeutend kleiner ist als für 10830 und 5876.

5. Anregungs- oder Ionisierungsleuchten? Wir werden jetzt versuchen, aus den erhaltenen Meßergebnissen Schlüsse zu ziehen über den Mechanismus des Heliumleuchtens. In erster Linie sei die Frage behandelt, welche Rolle Anregungs- und Ionisierungsleuchten spielen. Nimmt man an, daß das Leuchten nur durch Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen zustande kommt, so muß jeder Zustand ebenso oft aus energiereicheren Zuständen durch Ausstrahlung entstehen, wie er durch Ausstrahlung nach energieärmeren Zuständen verlorengeht.

Die Zahl der Übergänge vom Atom zwischen zwei gegebenen Zuständen, findet man durch Teilung der Intensität der betreffenden Spektrallinie durch das Energiequantum $h\nu$. Diese Sprungzahlen muß man summieren für Sprünge nach bzw. von einem Zustand und kontrollieren, ob diese Summen gleich sind. Wir haben diese Beziehung für das niedrigste Triplett-P-Niveau geprüft.

Diese Zustände können nur verlorengehen durch Emission der $2S - 2P$-Linie und entstehen durch die Linien der Serien $2P - nD$ und $2P - nS$. Der Abfall der Intensitäten in diesen Serien ist derart, daß wir uns auf die Messung der ersten Linien beschränken können. Wir haben zur Kontrolle einige Messungen der höheren Linien gemacht und weiter die Resultate der Messungen von D. Burger* verwendet.

Um zu prüfen, ob das Leuchten durch Ionisierung zustande kommt, haben wir aus den Messungen den Quotienten

$$Q = \frac{(2P - 3D) + (2P - 3S)}{2S - 2P}$$

abgeleitet, wo $(2P - 3D)$, $(2P - 3S)$ und $(2S - 2P)$ die Sprungzahlen der betreffenden Linien darstellen. In Fig. 11 geben wir diesen

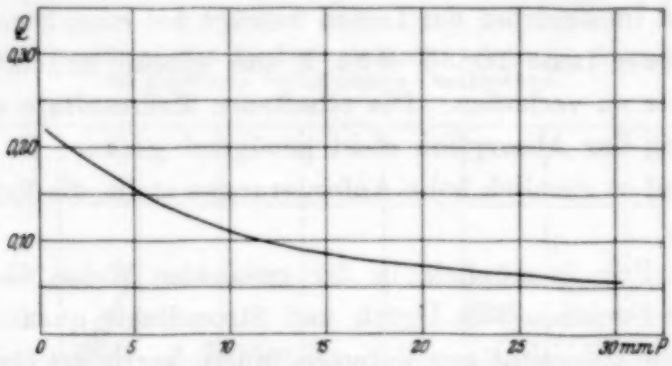


Fig. 11. Energiebilanz des $2\,^3P$-Niveaus als Funktion des Druckes.

Quotienten für das $2\,^3P$-Niveau als Funktion des Druckes für eine Stromstärke von 20 mA. Weil die Kurve, zumal für höheren Druck, weit unterhalb der Linie $Q = 1$ liegt, kann das Leuchten nur zu einem kleinen Teil der Wiedervereinigung zugeschrieben werden**. Das Ansteigen der Kurve bei kleinem Druck macht es wahrscheinlich, daß unter diesen Umständen das Ionisierungsleuchten eine bedeutende Rolle spielt. In Einklang hiermit ist das Auftreten der Funkenlinie 4686 bei einem

* D. Burger, Dissertation Utrecht 1928.

** Vorläufige Messungen an Li, Na, Rb gaben das gleiche Resultat für das niedrigste P-Niveau.

Druck von 0,01 mm. Leider konnte bei diesem kleinen Druck der Quotient Q nach der obengenannten Methode wegen Intensitätsmangel nicht bestimmt werden.

Durch unsere Messungen wird festgestellt, daß der $2\,^3P$-Zustand nicht in erster Linie durch Ionisierung entsteht. Es ist wahrscheinlich, daß dasselbe auch für andere und höhere Zustände der Fall ist, obwohl das nur durch Messungen der betreffenden Linien bewiesen werden kann.

6. Das Triplett-Singulettverhältnis. Wie wir früher betont haben*, besteht eine Gesetzmäßigkeit für das Intensitätsverhältnis von

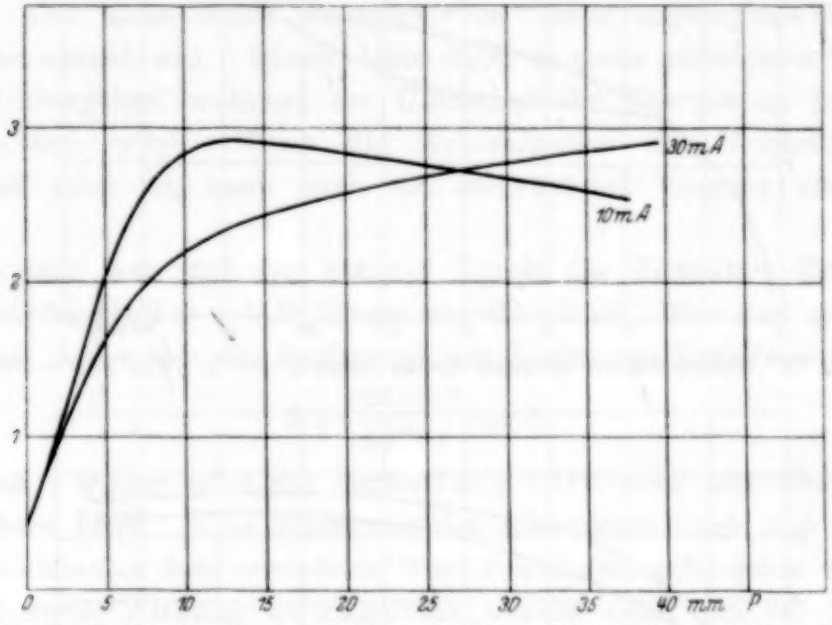


Fig. 12. Triplett-Singulettverhältnis für die Linien $2\,^3P - 3\,^3D$ und $2\,^1P - 3\,^1D$.

übereinstimmenden Triplett- und Singulettlinien. Ist deren Abstand klein, so findet man ein Verhältnis 3, wie auch theoretisch zu begründen ist. Es lag daher nahe, derartige Verhältnisse für Helium als Funktion der Umstände zu bestimmen. Die Messungen beziehen sich auf das Verhältnis der Linien 5876, 6678, ($2\,^3P - 3\,^3D$, $2\,^1P - 3\,^1D$), 7065, 7281 ($2\,^3P - 3\,^3S$, $2\,^1P - 3\,^1S$), und 10830, 20582 ($2\,^3S - 2\,^3P$, $2\,^1S - 2\,^1P$). Experimentell zeigt sich, daß der Druck viel mehr Einfluß hat als die Stromstärke. Wir stellen daher in Fig. 12, 13 und 14 die genannten Verhältnisse als Funktion des Druckes dar, und zwar für 10 und 30 mA.

* L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **40**, 403 1927; W. R. van Wijk, ZS. f. Phys. **47**, 622, 1928.

Bei niedrigem Druck überwiegt das Singulett. Da unter diesen Umständen nur der Stoß von Elektronen mit Atomen im Grundzustand für das Entstehen der energiereicheren Zustände in Betracht kommt, schließen wir hieraus, daß die direkte Anregung eines Singulettzustandes wahrscheinlicher ist als die eines Triplettzustandes. Diese direkte Anregung ist ein Übergang des Grundzustandes, der ein Singulettzustand

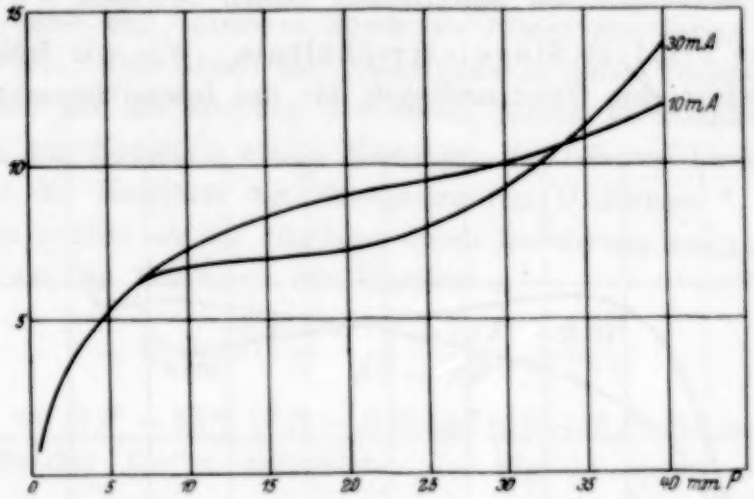


Fig. 13. Triplett-Singulettverhältnis für die Linien $2\,^3P - 3\,^3S$ und $2\,^1P - 3\,^1S$.

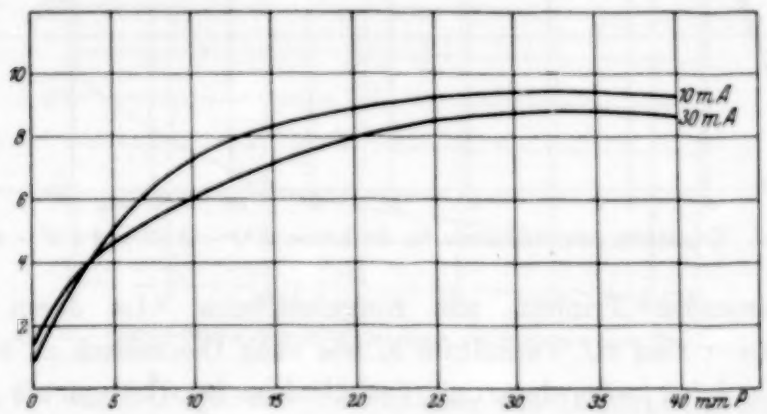


Fig. 14. Triplett-Singulettverhältnis für die Linien $2\,^3S - 2\,^3P$ und $2\,^1S - 2\,^1P$.

ist, in einen Singulett- bzw. Triplettzustand. Ein Übergang der ersten Art ist also wahrscheinlicher als einer der zweiten Art. Es gilt also für durch Elektronenstoß bedingte Übergänge eine analoge Regel wie bei Übergängen durch Strahlung. Wäre die Analogie vollkommen, so müßten die „Interkombinationsübergänge", ebenso wie die Interkombinationslinien bei Helium, verboten sein. Das ist aber nicht der Fall, denn die photographischen Beobachtungen bei Drucken von 0,01 und 0,05 mm haben gezeigt, daß auch bei dieser kleinen Dichte die Triplett-

linien nicht fehlen, ja sogar fast nicht schwächer sind im Verhältnis des Singuletts, als es bei 0,3 mm der Fall ist.

Alle Kurven zeigen eine Zunahme des Verhältnisses von Triplett und Singulett mit steigendem Druck. Die Dichte bleibt dabei immer noch so mäßig, daß man nicht an eine Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Atomfelder denken kann und also eine Änderung der Besetzungszahlen der Anfangszustände annehmen muß. Die Vergrößerung der Dichte bedeutet in erster Linie eine Vergrößerung der Zahl der Atome im Grundzustand. Die Zahl der Stöße von Atomen in angeregten Singulettzuständen mit Atomen im Grundzustand wird also größer. Das kann einen Energieverlust eines angeregten Singulettzustandes veranlassen. Dieser kann dabei in einen niedrigeren Triplettzustand übergehen, während der Überschuß der Energie als kinetische Energie frei wird. Wenn die Konzentration der Triplettzustände genügend groß ist, kann auch ein umgekehrter Vorgang eine Rolle spielen.

Es fällt auf, daß für höheren Druck das Verhältnis Triplett — Singulett für die $2P - 2D$-Linien ungefähr 3 ist. Man darf aber nicht vergessen, daß wegen der Entfernung der Linien das Verhältnis ungefähr

$$3\,x\left(\frac{6678}{5876}\right)^4 = 5$$

sein muß. Weiter wird die starke Linie 5876 mehr absorbiert als die schwächere 6678. Eine Schätzung der Absorption zeigt, daß die Diskrepanz zwischen dem erwarteten Wert 5 und dem gefundenen von etwa 2,5 auf deren Wirkung zurückgeführt werden kann. In der Tat muß man erwarten, daß für diese Linien bei genügend hohem Druck ein Gleichgewicht zwischen Triplett- und Singulettzuständen entsteht, da doch die Differenz der Energien ihrer Anfangszustände beträchtlich kleiner ist als die mittlere kinetische Energie, welche die Atome wegen der Wärmebewegung haben. Es ist daher klar, daß die Konzentrationen dieser Zustände sich wie ihre statistischen Gewichte verhalten werden.

Was die Linien 10830 und 20582 betrifft, so ist deren Wellenlängenunterschied so groß, daß die Regel der erwarteten Multipletts sicher nicht anzuwenden ist. Es braucht daher nicht zu wundern, daß deren Verhältnis bei großem Druck nicht mit dieser Regel in Einklang ist; überdies kann deren Verhältnis durch die Singularitäten der Gitterreflexion gestört sein.

Für die Linien 7065 und 7281 würde man dagegen erwarten, daß wegen ihres kleinen Abstandes die Regel gut stimmen müßte. Es tritt

aber eine sehr große Abweichung von der Regel auf; die Triplettlinie ist relativ viel zu stark. Das ist indessen nicht verwunderlich, weil nicht zu erwarten ist, daß die Besetzungszahlen ihrer Anfangszustände sich wie deren statistische Gewichte verhalten. Die Energiedifferenz der Anfangszustände $3\,^1S$ und $3\,^3S$ ist vielmal größer als die mittlere kinetische Energie eines Atoms. Da die Energie des $3\,^1S$-Zustandes die größere ist, kann ein Stoß mit einem Atom im Grundzustand wohl die Umsetzung $3\,^1S \rightarrow 3\,^3S$, aber nicht die umgekehrte verursachen*. Dadurch entsteht der Triplettzustand durch Stoß mehr, als er durch solchen verschwindet und bekommt eine relativ zum Singulettzustand große Konzentration. Es ist also nicht nur die Abweichung von der Regel, sondern deren Sinn durch diese Überlegung verständlich.

Das Triplett-Singulettverhältnis erhält für Drucke größer als etwa 1 cm und kleiner als einige zehntel Millimeter einen vom Druck ziemlich unabhängigen Wert. In dem zwischenliegenden Druckbereich geht der eine extreme Zustand in den anderen über. Bei diesem Drucke von der Größenordnung von einigen Millimetern spielt also das Verlorengehen von angeregten Zuständen durch Strahlung und durch Stoß mit Atomen im Grundzustand eine gleichwertige Rolle.

Bei einem Druck von einigen Millimetern ist die Zeit zwischen zwei Stößen eines angeregten mit einem unangeregten Atom von der Größenordnung von einigen 10^{-8} sec. Die Strahlungslebensdauer ist von derselben Größenordnung, so daß bei einem Druck von einigen Millimetern die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Atom unter Strahlung herunterfällt, ungefähr ebenso groß ist wie die Wahrscheinlichkeit, durch Stoß Energie zu verlieren. Meint man, daß für die Strahlungslebensdauer ein größerer Wert als der obengenannte wahrscheinlicher ist, so würde das nur bedeuten, daß die Wahrscheinlichkeit, beim Stoß mit einem Atom Energie zu verlieren, kleiner als Eins ist. Daß nur etwa einer von tausend Stößen effektiv ist, wie Meissner** für Ne und A gefunden hat, scheint uns für He äußerst unwahrscheinlich, da man dann für die Lebensdauer des ^1D-Zustandes einen viel zu großen Wert bekommt.

7. Auswahlprinzip für Elektronenstoß innerhalb des Singulettsystems. Das Resultat, daß bei der Anregung des Singulett- und

* Zwar entstehen und verschwinden beide S-Zustände auch in anderer Weise, aber die Zahl dieser Prozesse wird für ^1S und ^3S wohl nicht erheblich verschieden sein.

** K. W. Meissner und W. Graffunder, Ann. d. Phys. **24**, 1009, 1927.

Triplettsystems durch Elektronenstoß ein mit dem für Strahlung analoges Auswahlprinzip gilt, veranlaßt zu der Frage, ob auch nicht innerhalb des Singulettsystems ein derartiges Prinzip zutrifft.

Durch Strahlungsabsorption können vom ^1S-Grundzustand aus nur ^1P-Zustände entstehen. Im elektrischen Felde treten auch andere, sonst verbotene Linien auf. Man kann also erwarten, daß bei niedrigem Druck, wo hauptsächlich direkte Anregung durch Elektronen stattfindet, die ^1P-Zustände überwiegen und also die von diesen Zuständen ausgehenden Linien relativ stärker werden. Das Resultat der Messungen ist mit dieser Erwartung in Einklang (Fig. 15). Als Beispiel haben wir das

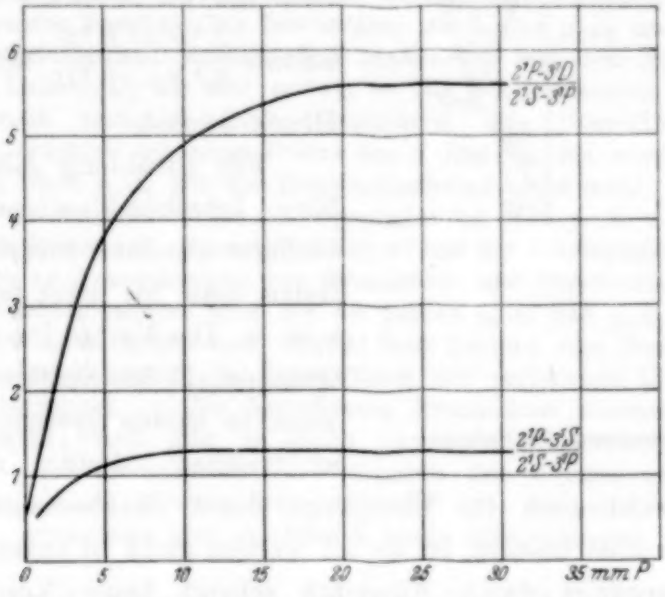


Fig. 15. Überwiegen des ^1P-Zustandes bei niedrigem Druck.

Verhältnis der Linienpaare $2\,^1P - 3\,^1D$, $2\,^1S - 3\,^1P$ und $2\,^1P - 3\,^1S$, $2\,^1S - 3\,^1P$ als Funktion des Druckes dargestellt. Beide Kurven zeigen, daß bei höherem Druck der $3\,^1P$-Zustand zugunsten der $3\,^1S$- und $3\,^1D$-Zustände zurückgedrängt wird. Für das $2\,^1P$-Niveau ergibt sich aus Messungen der Linie $2\,^1S - 2\,^1P$ im Verhältnis zu den beiden Linien $2\,^1P - 3\,^1D$ und $2\,^1P - 3\,^1S$ ein ähnliches Resultat.

Bemerkenswert ist der Unterschied zwischen den beiden Kurven von der Fig. 15. Bei steigendem Druck ist die relative Intensitätszunahme der Linie $2\,^1P - 3\,^1D$ stärker als die der Linie $2\,^1P - 3\,^1S$. Man kann das erklären durch Betrachtung der relativen Lage der Termenergien (Fig. 16). Der ^1D-Zustand wird nicht nur durch Stöße mit Atomen im Grundzustand in ^3D überführt, sondern der umgekehrte Vorgang erfolgt leicht durch die Wämebewegung, weil die Energiedifferenz

$^1D - {}^3D$ klein ist (vgl. Fig. 16). Der $3\,{}^1S$-Zustand kann leicht durch Atomstoß Energie verlieren und in ^3S verwandelt werden; der umgekehrte Vorgang kann aber durch die Wärmebewegung nicht verursacht werden. Die Konzentration der $3\,{}^1S$-Atome wird also bei steigendem Druck weniger zunehmen als die der $3\,{}^1D$-Atome.

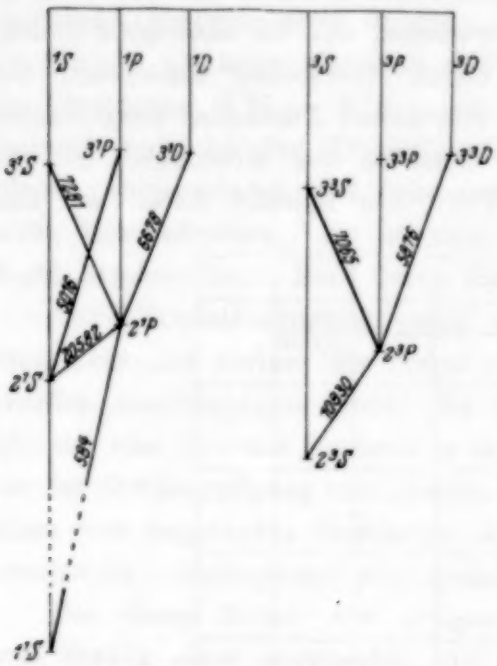


Fig. 16. Energieschema des Heliums.

Parallel hiermit nimmt im Triplettsystem bei steigendem Druck der $3\,{}^3S$-Zustand mehr zu als der $3\,{}^3D$-Zustand. Die Messungen zeigen, daß, wie zu erwarten ist, das Verhältnis $\dfrac{2\,{}^3P - 3\,{}^3S}{2\,{}^3P - 3\,{}^3D}$ mit steigendem Druck wächst.

Für Strahlung gilt das Verbot für Interkombinationslinien des Heliums absolut; Interkombinationslinien sind bis jetzt nicht nachgewiesen. Das Verbot für die azimutale Quantenzahl ist nicht so streng und kann in beiden Systemen durch ein elektrisches Feld durchbrochen werden. Obwohl auch für Übergänge durch Elektronenstoß ein derartiger Unterschied besteht, ist er bei weitem nicht so ausgeprägt.

Für Übergänge durch Atomstoß scheint keine Vorzugsregel zu gelten. Nur muß bei einer Energiezunahme eines Zustandes die kinetische Energie der Wärmebewegung dazu genügend groß sein.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Die Intensitäten „verbotener" Linien im Magnetfeld.

Von **W. C. van Geel** in Utrecht.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1928.)

Die Intensitäten der „verbotenen" Linien (innere Quantenzahl ändert sich um 2 oder 3) im pd-Multiplett von Zn I sind in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessen und das Verhältnis zur Intensität der nicht verbotenen Linien bestimmt. Zugleich wurde dabei das Intensitätsverhältnis der Zeemankomponenten bestimmt. — Es zeigt sich folgendes Resultat: Die Intensitäten der Linien $p_0 d_2$ und $p_1 d_3$ (Indizes sind innere Quantenzahlen) wachsen fast quadratisch mit dem Felde an. — Die Intensität der Linie $p_0 d_3$ ist sehr gering. — Die σ-Komponenten der Linie $p_0 d_2$ sind asymmetrisch bezüglich ihrer Intensitäten. Die Abweichungen von der Symmetrieregel wachsen mit einer Potenz des Feldes an, die etwas kleiner als 3 ist. — Für die Linie $p_0 d_2$ gilt die Polarisationsregel nicht mehr. Das Verhältnis der π-Komponente zur Summe der σ-Komponenten ist etwa 4 : 3. — Für die Linie $p_1 d_3$ werden die Summen der Intensitäten der π- und der σ-Komponenten angegeben. Auch hier gibt es Abweichungen von Symmetrie- und Polarisationsregel. — Die Lage der Zeemankomponenten wird für die Linien $p_0 d_2$ und $p_0 d_1$ angegeben. — Anschließend an meine Arbeit veröffentlicht Herr Zwaan eine theoretische Arbeit, in der er quantenmechanisch die Intensitäten der verbotenen Linien und ihrer Komponenten berechnet. — Die berechneten Intensitäten stimmen gut mit den Messungen überein; doch gibt es kleine Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. — Die berechneten Abweichungen der Komponentenlage für die Linien $p_0 d_1$ und $p_0 d_2$ stimmen nur qualitativ mit den gemessenen überein; quantitativ gibt es ziemlich große Abweichungen.

Wie bekannt, kann die Sommerfeldsche Auswahlregel für die inneren Quantenzahlen ($\Delta j = 0, \pm 1$) im Magnetfeld durchbrochen werden.

Dieser Fall trifft zu, wie Paschen und Back in ihrer Arbeit* zeigten, im Verlauf der Umwandlung, welche vom anomalen Zeemaneffekt bei schwachen Feldern zu einem partiellen Paschen-Back-Effekt bei solchen Feldern führt, die im Verhältnis zu der weniger aufgespaltenen Termdifferenz als stark zu gelten haben.

Das Auftreten „verbotener" Linien wurde unter anderem beim pd-Multiplett von Zn nachgewiesen, wo die Differenz der d-Terme klein ist in bezug auf die Differenz der p-Terme.

Es schien eine lohnende Aufgabe zu sein, die Intensitäten der verbotenen Linien in ihrer Abhängigkeit vom Magnetfeld zu beobachten.

* Physica 1, 26, 1921.

Gemessen wurden die Intensitäten der „verbotenen“ Linien im pd-Multiplett von Zn.

Die folgende Tabelle gibt die Wellenlängen der pd-Linien nach Paschen und Back. Die verbotenen Kombinationen sind eingeklammert.

	p_2	p_1	p_0	
d_3	$\lambda = 3344{,}964$	$(\lambda = 3301{,}996)$	$(\lambda = 3281{,}395)$	Å.-E.
d_2	$\lambda = 3345{,}518$	$\lambda = 3302{,}535$	$(\lambda = 3281{,}927)$	
d_1	$\lambda = 3345{,}885$	$\lambda = 3302{,}893$	$\lambda = 3282{,}280$	

Für die Aufspaltung der verbotenen Linien gibt die Theorie folgende Werte (in Einheiten der normalen Aufspaltung):

Die Linie $p_0 d_3$ hat die Aufspaltung (0) $\pm \frac{7}{6}$,

„ „ $p_1 d_3$ „ „ „ (0) $(\pm \frac{1}{6}) \pm \frac{7}{6} \pm \frac{8}{6} \pm \frac{9}{6}$,

„ „ $p_0 d_3$ „ „ „ (0) $\pm \frac{4}{3}$.

(π-Komponenten eingeklammert.)

Die Messungen sind an den folgenden Linien ausgeführt:

a) Die Linie $p_0 d_2$. Von dieser Linie sind in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessen:

1. das Verhältnis der Summe der Intensitäten der Zeemankomponenten (Totalintensität der Linie $p_0 d_2$) zu der Intensität der nicht verbotenen Linie $p_0 d_1$,
2. das Verhältnis der Intensitäten der π-Komponenten zu der Summe der σ-Komponenten (Polarisation),
3. die Intensitäten der π-Komponenten und der σ-Komponenten zu der Intensität der Linie $p_0 d_1$,
4. die Abweichungen der σ-Komponenten von der Symmetrieregel,
5. die Lage der Komponenten.

b) Die Linie $p_0 d_3$. Die Intensität dieser Linie wurde wegen ihrer sehr geringen Stärke nicht gemessen, sondern geschätzt.

c) Die Linie $p_1 d_3$. Bei dieser Linie waren π- und σ-Komponenten untereinander nicht aufgelöst. Darum wurde hier die Summe der π-Komponenten und auch die Summe der σ-Komponenten in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessen.

Experimentelles. Die Aufnahmen wurden in der großen Utrechter astigmatischen Gitteraufstellung in zweiter Ordnung ausgeführt. Lichtquelle war ein Vakuumbogen mit Zn-Elektroden. Das Verhältnis, in dem das Gitter-Licht, das parallel und das senkrecht zu den Kraftlinien schwingt, reflektiert, wurde bei jeder Aufnahme experimentell bestimmt.

Dieses Verhältnis wurde an einer Cd-Linie ($\lambda = 3261{,}04$) mit doppelt normaler Aufspaltung und Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 gemessen.

Außerdem wurde dies Verhältnis an der nicht verbotenen Zn-Linie $p_0 d_1$ kontrolliert ($\frac{1}{2}$ normale Aufspaltung, Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1).

Die Feldmessung geschah mit Hilfe der Zn-Linien $\lambda = 4810{,}71$, $\lambda = 4722{,}34$ und λ 4680,38.

Die Intensitätsmarken wurden mit einer auf konstanter Spannung brennenden Hg-Lampe, mittels der Abschwächermethode erhalten. Die Hg-Linie $\lambda = 3350$ wurde in fünf verschiedenen Abschwächungen aufgenommen.

Die Vergleichung kleiner Intensitäten mit viel größeren ist schwierig, und gerade dieser Fall tritt bei den verbotenen Linien auf. So hat z. B. die Linie $p_0 d_2$ bei einem Felde von 10000 Gauß eine Intensität, die nur $\pm$ 1,3 % von der Intensität der Linie $p_0 d_1$ beträgt.

Als gutes Hilfsmittel wurden in diesem Falle die Geister der starken nicht verbotenen Linien gebraucht.

Durch Vergleich der verbotenen Linien mit den Geistern der starken nicht verbotenen Linien und Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der nicht verbotenen Linien zu ihren Geistern wurde das Verhältnis der schwachen verbotenen Linien zu den starken nicht verbotenen Linien bestimmt. So wurde z. B. der Geist der Linie $p_0 d_1$, nachdem sein Verhältnis zur Linie $p_0 d_1$ bestimmt war, mit der Linie $p_0 d_2$ verglichen.

In einer besonderen Messung wurde das Verhältnis der Intensitäten der Linien zu den dazu gehörigen Geistern bestimmt.

Dies geschah folgenderweise: Die Hg-Linie $\lambda = 3350$ wurde mit Hilfe einer auf konstanter Spannung brennenden Hg-Lampe in fünf Abschwächungen aufgenommen. Das Verhältnis der Durchlässigkeiten dieser Abschwächer war 100 : 50 : 20 : 10 : 4.

Nun wurden die Geister der stärksten Aufnahmen in bezug auf die Hauptlinien in den schwächsten Aufnahmen gemessen. Auf diese Weise findet man mit genügender Genauigkeit das Verhältnis der Intensitäten von einer Linie und dem dazu gehörigen Geist.

Außerdem konnte in stärkeren Feldern das Verhältnis der „verbotenen" und „nicht verbotenen" Linien direkt bestimmt werden. Die Linie $p_0 d_2$ wurde mit Hilfe des Geistes der Linie $p_0 d_1$ gemessen. Die Linie $p_1 d_3$ wurde verglichen mit den Geistern der Linien $p_1 d_1$ und $p_1 d_2$. Da auch das Intensitätsverhältnis der Linie $p_1 d_1$, $p_1 d_3$ und $p_0 d_1$ gemessen wurde, war es möglich, auch das Intensitätsverhältnis der Linien $p_1 d_3$ und $p_0 d_1$ anzugeben.

Eine andere experimentelle Schwierigkeit liefert der geringe Wellenlängenunterschied der verbotenen und nicht verbotenen Linien, indem ihr Intensitätsverhältnis groß ist.

Der Fuß der starken Linie $p_0 d_1$ wird unter die Komponenten der Linie $p_0 d_2$ fallen. Weil aber die Linienform nach der Seite größerer Wellenlänge genau bekannt war, konnte diese Schwierigkeit durch Spiegelung der freien Linienseite und durch Analyse des Liniengebildes überwunden werden.

Bei der Linie $p_1 d_3$ ist diese Schwierigkeit größer. Hier ist die Form der nächstliegenden Linie $p_1 d_2$ nicht bekannt, weil an der Seite größerer Wellenlänge die Linie $p_1 d_1$ liegt. Die Form der Linie wurde hier derjenigen anderer, in Intensität nicht viel verschiedener Linien ähnlich genommen.

Für die Linie $p_1 d_2$ ist die Meßgenauigkeit also etwas geringer. Bei allen Intensitätsmessungen wurden die Oberflächen der Linien gemessen. Dazu war es nötig, stets die Photometerkurve in Intensitätskurven umzurechnen.

Theoretisches. Nachdem die Messungen zum Teil beendet waren, hat Herr A. Zwaan die Intensitäten der verbotenen Linien und die Lage ihrer Komponenten mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet.

Das Rechenschema wird von Herrn Zwaan in dieser Zeitschrift ausführlich mitgeteilt. Soweit die Intensitäten gemessen sind, wird das Resultat der Rechnung in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle der Intensitäten. $\rightarrow \lambda$.

	σ	π	σ
Die Linie $p_0 d_2$	$\frac{3}{16}\varrho^2 - \frac{47}{432}\varrho^3$	$\frac{1}{2}\varrho^2$	$\frac{3}{16}\varrho^2 + \frac{39}{432}\varrho^3$
Die Linie $p_0 d_1$	$\frac{5}{3}$	$3\frac{1}{3}$	$\frac{5}{3}$

	$\Sigma\sigma$	$\Sigma\pi$	$\Sigma\sigma$
Die Linie $p_1 d_2$	$\frac{7}{60}\varrho^2 - \frac{173}{4050}\varrho^3$	$\frac{56}{180}\varrho^2 - \frac{80}{2025}\varrho^3$	$\frac{7}{60}\varrho^2 + \frac{243}{4050}\varrho^3$

In dieser Tabelle ist p eine Größe, die das Verhältnis der magnetischen Aufspaltung (μ) zur Multiplettaufspaltung der d-Niveaus (λ_d) angibt, nämlich $\varrho = \frac{\mu}{\lambda_d}$.

Der Wert von ϱ ist:

$$\varrho = \frac{\frac{e}{m}\frac{H}{4\pi c}}{\lambda_d} = \frac{4{,}7 \cdot 10^{-5} H}{\lambda_d}.$$

Die Größe λ_d findet man aus den Wellenzahlen der d-Terme:

$$\nu_{d_1} = 12\,993{,}35\,^*,$$
$$\nu_{d_2} = 12\,990{,}19,$$
$$\nu_{d_3} = 12\,985{,}64.$$

Nun ist

$$\lambda_d = \frac{\nu_{d_1} - \nu_{d_2}}{2} = \frac{\nu_{d_2} - \nu_{d_3}}{3} = \frac{\nu_{d_1} - \nu_{d_3}}{5}.$$

Der Mittelwert wird $\lambda_d = \pm 1{,}55$ und also:

$$\varrho = 3{,}0 \cdot 10^{-5} H.$$

Auch die Intensitäten der nicht verbotenen Linien wurden berechnet Das folgende Schema gibt die Intensitäten

	d_1	d_2	d_3
p_0	40	—	—
p_1	30	90	—
p_2	2	30	168

Beim Vergleich von Theorie und Experiment soll man nicht vergessen, daß Herr Zwaan nur säkulare Störungen betrachtet, und daß die in seiner Rechnung auftretende Reihenentwicklung von aufeinanderfolgenden Potenzen von ϱ nach der zweiten Potenz von ϱ abgebrochen ist.

Es ist möglich, daß die Rechnung weiter durchgeführt werden muß, um Theorie und Experiment genau miteinander vergleichen zu können.

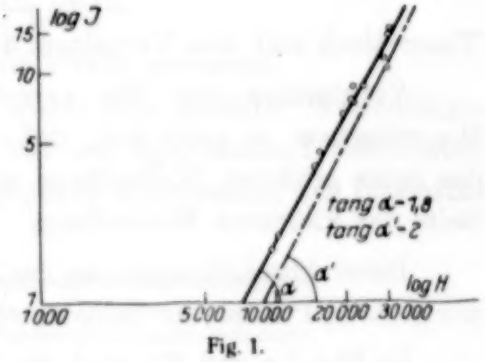


Fig. 1.

Die Messungen. Die Linie $p_0 d_2$. Zuerst wurde die Totalintensität der Linie $p_0 d_2$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld gemessen. Das Resultat gibt Fig. 1.

Die Intensitäten der Linie $p_0 d_2$ (Summe der Zeemankomponenten) sind in bezug auf die Linie $p_0 d_1$ gemessen. In Fig. 1 ist als Ordinate

* Diese Frequenz wird auch als 12 993,29 angegeben, was für die Berechnung von ϱ nur einen kleinen Unterschied macht.

der Logarithmus der Intensität der Linie $p_0 d_2$ in Prozenten der Linie $p_0 d_1$ aufgetragen.

Als Abszisse ist der Logarithmus der Feldstärke genommen. Die Neigung der experimentell bestimmten Geraden gibt alsdann sofort die Potenz an, mit der die Intensität mit dem Felde anwächst.

In Fig. 1 gibt die punktierte Linie die theoretischen Werte der Intensitäten. Die Neigung der experimentell bestimmten Linie ist 1,8 (theoretisch nahezu 2).

Nachstehende Tabelle gibt die experimentell bestimmten Werte der Intensitäten der Linie $p_0 d_2$ und ihre Komponenten. Zugleich ist dabei das Verhältnis der π-Komponente und die Summe der σ-Komponente angegeben (Polarisation).

H	σ	π	σ	Totalintensität	$\Sigma\pi : \Sigma\sigma$
10 700	0,2	1,2	0,5	1,9	1,7
15 800	0,6	2,7	1,1	4,4	1,6
21 800	0,8	4,2	2,1	7,1	1,5
24 000	1,2	4,9	2,5	8,6	1,3
29 500	0,9	6,6	3,4	10,9	1,5
31 500	2	8,7	4	14,7	1,4

Wie obenstehende Tabelle zeigt, gilt die Polarisationsregel nicht mehr. Als Mittelwert für das Verhältnis der Summe von π- und σ-Komponenten wird gefunden:

$$\sum \pi : \sum \sigma = 4{,}2 : 2{,}8.$$

Theoretisch soll dies Verhältnis 4 : 3 sein.

Vergleichen wir die experimentell gefundenen Werte mit den theoretischen, so zeigt sich, daß auch theoretisch die σ-Komponente an der Seite größerer Wellenlänge stärker ist als die σ-Komponente an der Seite der kleineren Wellenlänge.

Diese Abweichungen von der Symmetrieregel sollen nach der Theorie der dritten Potenz des Feldes proportional sein.

In Fig. 2a und 2b sind die theoretischen Werte (punktierte Linie) und die gefundenen Werte (gezogene Linien) der Abweichungen von der Symmetrieregel angegeben.

Fig. 2a gibt die Abweichungen für die σ-Komponente an der Seite der größeren Wellenlänge ($\Delta J = + \frac{39}{432} \varrho^3$) an, Fig. 2b gibt die Abweichungen für die σ-Komponente an der Seite der kleineren Wellenlänge ($\Delta J = - \frac{47}{432} \varrho^3$).

Koordinaten sind wieder die Logarithmen der Intensität und des Feldes. Die Intensität ist angegeben in Prozenten von der Linie $p_0 d_1$. Fig. 2a gibt als experimentell gefundene Neigung der Geraden den Wert 2,84 (theoretisch 3).

Fig. 2b gibt für die Neigung den Wert 2,42 (theoretisch 3).

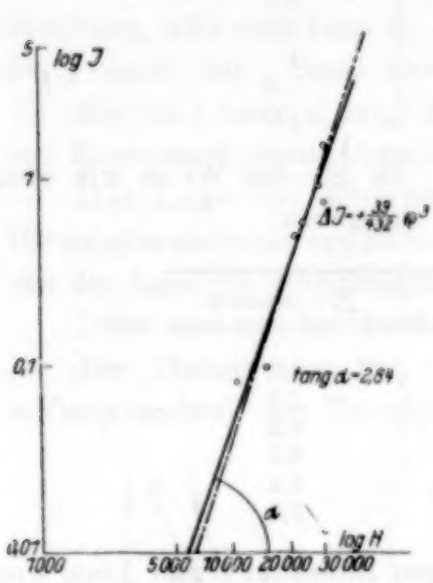


Fig. 2a.

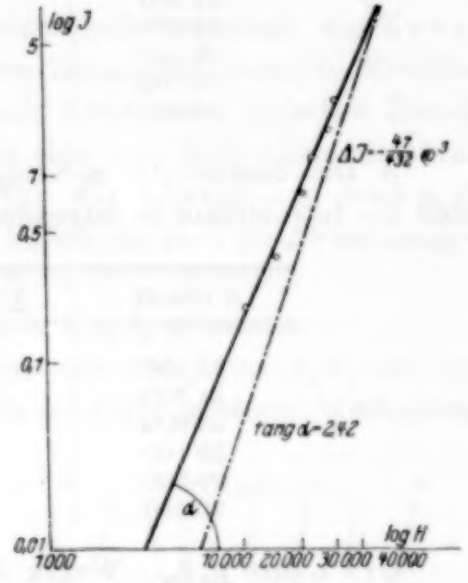


Fig. 2b.

Für die π-Komponente der Linie $p_0 d_2$ gibt die Theorie eine quadratische Abhängigkeit vom Magnetfeld.

Fig. 3 gibt die theoretischen und experimentell gefundenen Werte wieder. Die Neigung ist experimentell 1,86.

Die Linie $p_1 d_3$. Von dieser Linie wurde gemessen:

1. Die Summe der σ-Komponenten an der Seite größerer Wellenlänge. Die folgende Tabelle gibt die theoretischen und experimentell bestimmten Werte. Die Intensitäten sind wieder angegeben in Prozenten der Intensität der Linie $p_0 d_1$.

H (Gauß)	$\Sigma\,\sigma$ berechnet	$\Sigma\,\sigma$ gemessen
15 800	0,52	0,8
21 800	1,05	1,1
24 000	1,3	2
29 100	2,08	1,5
29 500	2,15	2
30 450	2,32	2,7

2. Die Summe der σ-Komponenten an der Seite der kleineren Wellenlänge. Folgende Tabelle gibt die theoretischen und die experimentell

bestimmten Werte wieder. Die Intensitäten sind wieder in Prozenten der Intensität der Linie $p_0 d_1$ angegeben.

H (Gauß)	$\Sigma\,\sigma$ berechnet	$\Sigma\,\sigma$ gemessen
15 800	0,35	0,5
21 800	0,6	0,7
24 000	0,71	1,1
29 100	0,97	1
29 500	0,99	0,9
30 450	1,04	1,5

3. Die Summe der π-Komponenten. In gleicher Weise wie oben sind die Intensitäten in folgender Tabelle angegeben:

H (Gauß)	$\Sigma\,\pi$ berechnet	$\Sigma\,\sigma$ gemessen
15 800	1,04	1,3
21 800	1,94	2,2
24 000	2,34	4,2
29 100	3,36	4,5
29 500	3,44	4,4
30 450	3,78	5,9

Die Linie $p_0 d_3$. Wegen der geringen Intensität dieser Linie war es nicht möglich, die Linie $p_0 d_3$ genau zu messen. Die Intensität dieser

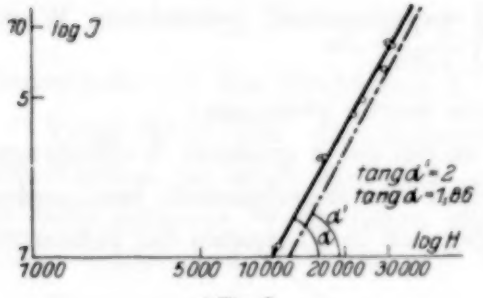


Fig. 3.

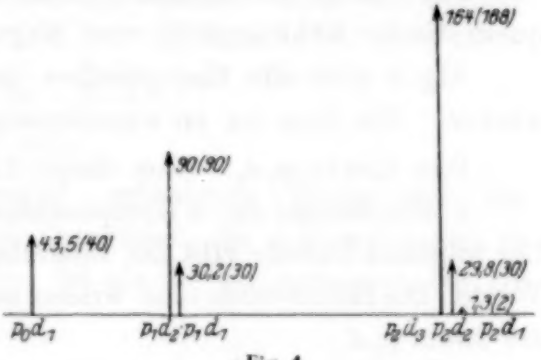


Fig. 4.

Linie wurde bei einem Felde von 25 000 Gauß auf $\pm\,{}^1/_2\,\%$ der Linie $p_0 d_1$ geschätzt.

Die Intensitäten im pd-Multiplett (nicht verbotene Linien). Auch die Intensitäten der nicht verbotenen Linien wurden gemessen. Um Selbstabsorption zu vermeiden, wurden die Aufnahmen in einem schwachen Magnetfeld ausgeführt. Im Magnetfeld tritt im allgemeinen (ausgenommen bei den Resonanzlinien) keine merkbare Selbstabsorption auf. Natürlich muß man in diesem Falle das Verhältnis der Linien-

oberfläche ($\int J d\lambda$) als Intensität nehmen. Jede Photometerkurve soll dann in die Intensitätskurve umgedeutet werden.

Fig. 4 gibt das Resultat der Messungen. Die eingeklammerten Werte sind die theoretischen Intensitäten, die anderen die experimentell gefundenen Werte.

Man kann diese Intensitäten nach der älteren Theorie von Hönl* berechnen, oder man kann sie quantenmechanisch berechnen, wie Zwaan das gemacht hat. Beide Theorien geben bekanntlich dasselbe Resultat.

Nur die Linie $p_0 d_1$ zeigt eine merkbare Abweichung zwischen Theorie und Experiment, diese Abweichung kann aber von Meßfehlern herrühren.

Die Lage der Komponenten für die Linien $p_0 d_1$ und $p_0 d_2$. Die quantenmechanischen Betrachtungen liefern uns auch die Abweichungen von der Lage der Komponenten.

Diese sind nur für die Linien $p_0 d_1$ und $p_0 d_2$ gemessen.

Die Theorie sagt für die Komponenten der Linie $p_0 d_1$ (π- und σ-Komponenten) eine Verschiebung nach der Seite größerer Wellenlänge

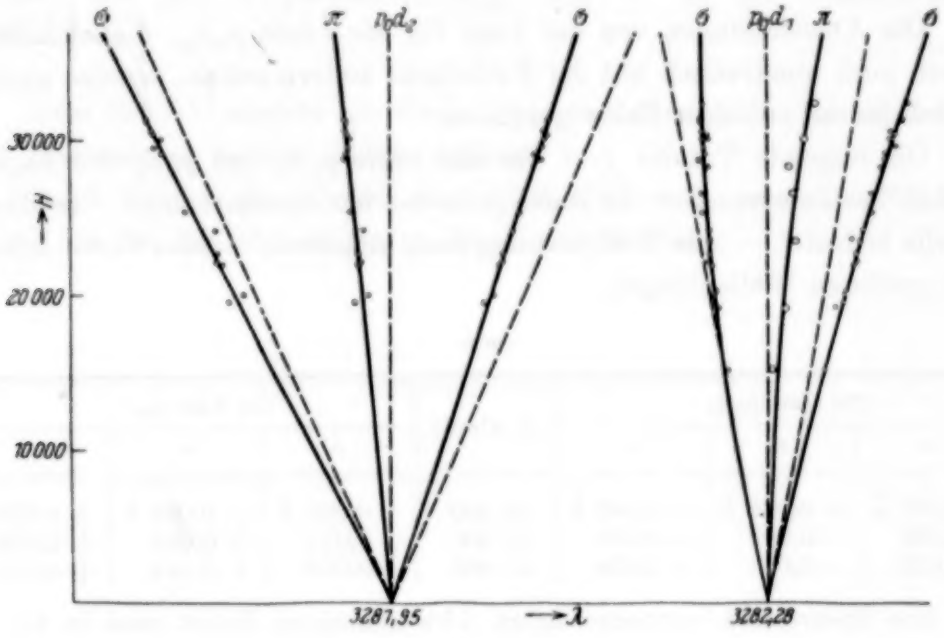


Fig. 5.

voraus, während die Komponenten der Linie $p_0 d_2$ nach der Seite kleinerer Wellenlänge verschoben sein sollen.

Dies stimmt in der Tat mit dem Experiment, wie Fig. 5 zeigt, überein. In Fig. 5 geben die punktierten Linien die Lage der Komponenten an,

* Ann. d. Phys. **79**, 273, 1926.

wie sie aus dem Landéschen Aufspaltungsschema folgt. Für das Verhältnis der anomalen Aufspaltung zur Abweichung von dieser Aufspaltung gibt die Theorie folgende Verhältnisse:

für die Linie $p_0 d_1 \rightarrow \frac{1}{2} \varrho_d : \frac{9}{40} \varrho_d^2$ für beide σ-Komponenten,
für die Linie $p_0 d_2 \rightarrow \frac{7}{6} \varrho_d : \frac{23}{216} \varrho_d^2$ für beide σ-Komponenten.

Für die π-Komponenten, die ohne Störung an der Stelle der nicht aufgespalteten Linien liegen sollen, gibt die Theorie die folgende Voraussage: Das Verhältnis der Abweichungen von der anomalen Lage für π- und σ-Komponenten ist

für die Linie $p_0 d_1$ 4 : 3 (d. h. $\pi : \sigma$),
für die Linie $p_0 d_2$ 36 : 23 (d. h. $\pi : \sigma$).

Diese Voraussage wird durch das Experiment nicht bestätigt. Die Komponenten der Linie $p_0 d_1$ zeigen wohl Abweichungen von der Lage, die sich nahezu quadratisch mit dem Felde ändern, doch das Verhältnis der Abweichungen zur anomalen Aufspaltung ist ein anderes, wie die Theorie angibt.

Die Abweichungen von der Lage für die Linie $p_0 d_2$, die sich theoretisch auch quadratisch mit der Feldstärke ändern sollen, werden experimentell linear mit dem Felde gefunden.

Die folgende Tabelle gibt für die Linie $p_0 d_1$ und $p_0 d_2$ die experimentell bestimmten Abweichungen von der Komponentenlage. In dieser Tabelle bedeutet — eine Verschiebung nach kleineren, + eine Verschiebung nach größeren Wellenlängen.

$\rightarrow \lambda$.

Die Linie $p_0 d_2$			H (Gauß)	Die Linie $p_0 d_1$		
σ	π	σ		σ	π	σ
— 0,028 Å	— 0,039 Å	— 0,042 Å	30 000	+ 0,020 Å	+ 0,032 Å	+ 0,036 Å
— 0,022	— 0,032	— 0,035	25 000	+ 0,011	+ 0,022	+ 0,028
— 0,018	— 0,025	— 0,028	20 000	+ 0,004	+ 0,014	+ 0,018

Die theoretisch vorhergesagten Abweichungen findet man in untenstehender Tabelle:

$\rightarrow \lambda$.

Die Linie $p_0 d_2$			H (Gauß)	Die Linie $p_0 d_1$		
σ	π	σ		σ	π	σ
— 0,015 Å	— 0,024 Å	— 0,015 Å	30 000	+ 0,031 Å	+ 0,041 Å	+ 0,031 Å
— 0,010	— 0,016	— 0,010	25 000	+ 0,022	+ 0,029	+ 0,022
— 0,007	— 0,011	— 0,007	20 000	+ 0,014	+ 0,018	+ 0,014

Wie aus den Tabellen deutlich hervortritt, sind die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment groß. Weil eine Lagemessung mit viel größerer Genauigkeit ausgeführt werden kann als eine Intensitätsmessung, können die auftretenden Unterschiede nicht merklich von Meßfehlern herrühren.

Besprechung des Resultates. Im allgemeinen stimmen Theorie und Experiment, was die Intensitäten anbelangt, recht gut überein, besonders weil die Meßgenauigkeit bei den schwierigen Messungen kleiner als normal ist.

Die gefundenen Intensitäten sind im allgemeinen etwas größer als die berechneten.

Die Komponentenlage wird durch die Theorie nicht mit genügender Genauigkeit angegeben.

Dies hängt vielleicht damit zusammen, daß der Abstand zwischen dem Singulett-d-Niveau ($\nu = 13302{,}4$) und den Triplett-d-Niveaus ($\nu = 12993{,}35$, $12990{,}19$, $12985{,}64$) nicht besonders groß ist, verglichen mit der Triplettaufspaltung, wie es in der Theorie angenommen war.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Ornstein für seine Hilfe und Interesse an meiner Arbeit danken.

Auch bin ich den Herren cand. phil. H. Gerritsen und C. Slob für ihre Hilfe bei den Messungen zu Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsberechnungen beim beginnenden Paschen-Backeffekt.

Von **A. Zwaan** in Zalt-Bommel.

(Eingegangen am 20. Juli 1928.)

Anläßlich einer experimentellen Arbeit von Herrn van Geel wird die von Jordan und Heisenberg gegebene Matrixtheorie des Zeemaneffekts von Multiplettlinien dazu benutzt, um die Intensitäten der Zeemankomponenten beim $(2p - 3d)$-Multiplett (λ etwa 3300 Å) des Zn I-Spektrums nach Potenzen der Stärke des Magnetfeldes zu entwickeln. Im besonderen wird die von Null anwachsende Intensität der verbotenen Linien $2p_0 - 3d_3$, $2p_1 - 3d_3$, $2p_0 - 3d_2$ untersucht, wo die unteren Indizes die inneren Quantenzahlen bedeuten. — Im Anhang zu diesen Betrachtungen wird die sich auf den Gebrauch von Eigenfunktionen stützende Berechnung der Zeemaneffekte von Multipletts, die von C. G. Darwin herrührt, mit der Jordan-Heisenbergschen Rechnungsweise verglichen.

§ 1. Im Hinblick auf eine experimentelle Arbeit von W. C. van Geel wird mittels der von Heisenberg-Jordan gegebenen quantenmechanischen Theorie* das Intensitätsverhältnis der Zeemankomponenten des $2p - 3d$-Tripletts von Zn I bestimmt. Insbesondere wird ausgerechnet, wie unter Einfluß eines anwachsenden Magnetfeldes (beginnender Paschen-Backeffekt) sich die Intensität der nicht-verbotenen Linien ändert und die Intensität der Zeemankomponenten der verbotenen Linien $p_0 d_2$, $p_1 d_3$ und $p_0 d_3$ anwächst**.

Weil die p-Niveauunterschiede groß sind im Vergleich zu den d-Niveauunterschieden, kann die Berechnung sehr vereinfacht werden. Während das Magnetfeld die nicht-verbotenen Linien schon in erster Näherung beeinflußt, muß man für die verbotenen Linien bis zur zweiten und höheren Näherungen gehen. Die Resultate werden also gelten, wenn die Linienaufspaltung im Magnetfeld klein ist im Vergleich zu der Multiplettaufspaltung. Aus der Berechnung geht hervor, daß die Intensitätsverteilung innerhalb der verschiedenen Zeemanaufspaltungen der nicht-verbotenen Linien, die in nullter Näherung symmetrisch ist, in erster Näherung schon asymmetrisch wird; die Asymmetrie wächst proportional mit $\mathfrak{H}$, der magnetischen Feldstärke. Die Intensität der Komponenten

---

* ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

** Dieses Auftreten der verbotenen Linien im Magnetfeld ist zuerst beobachtet worden von Paschen und Back. Physica **1**, 261, 1921.

der verbotenen Linien $p_0 d_2$, $p_1 d_3$ ist proportional mit $\mathfrak{H}^2$. Die asymmetrischen Glieder in dem Ausdruck für die Intensitäten dieser Komponenten sind proportional mit $\mathfrak{H}^3$. Die Intensität der Komponenten von $p_0 d_3$ wächst proportional mit $\mathfrak{H}^4$ von Null an. Der Vergleich der Rechnungsergebnisse mit dem Experiment wird in einer gleichzeitig in dieser Zeitschrift erscheinenden Mitteilung von Herrn van Geel durchgeführt. Im Anhang zu diesen Betrachtungen wird die sich auf den Gebrauch von Eigenfunktionen stützende Berechnung der Zeemaneffekte von Multipletts, die von C. G. Darwin* herrührt, mit der Jordan-Heisenbergschen Rechnungsweise verglichen.

§ 2. Den Ausgangspunkt der Berechnung bildet der bereits genannte Artikel von Heisenberg-Jordan**, dessen Bezeichnungen wir übernehmen. Die Wechselwirkung zwischen zwei Valenzelektronen wird hier nicht explizit formuliert und die Berechnung wird durchgeführt in analoger Weise wie bei einem einzelnen Elektron, das sich in einem Zentralfeld bewegt (Dublettspektra)***. Statt $s = \frac{1}{2}$ gilt dann aber für die Triplettspektra $s = 1$; die Quantenzahl m_s durchläuft deshalb die Werte ± 1 und 0; (16) wird im allgemeinen eine Determinante dritten Grades [in Spezialfällen niedrigeren Grades; vgl. Gleichung (I) in der folgenden Berechnung]. Weil die Energiewerte und Intensitäten aus der Matrix der Störungsfunktion $(H_1 + H_2)$ (12) für schwache Magnetfelder bestimmt werden, benutzen wir als Approximationsverfahren Reihenentwicklungen nach wachsenden Potenzen von (μ/λ), d. h. vom Verhältnis von der Größe der Zeemanaufspaltung (μ) zum Multiplettabstand in Abwesenheit des Magnetfeldes (λ).

Aus den experimentellen Daten von Zn I stellt sich heraus, daß der Faktor (μ/λ_p) des p-Termniveaus klein ist im Vergleich zu (μ/λ_d).

In der Tat findet man:

$$2p_0 = 43\,450{,}14;\quad 2p_1 = 43\,260{,}36;\quad 2p_2 = 42\,871{,}45,$$

also λ_p (ausgedrückt in cm^{-1}) $= 192$, und

$$3d_1 = 12\,993{,}35;\quad 3d_2 = 12\,990{,}19;\quad 3d_3 = 12\,985{,}64,$$

also

$$\lambda_d = 1{,}55.$$

* Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 1, 1927.

** Im folgenden beziehen sich die mit arabischen Ziffern innerhalb Klammern geschriebenen Zahlen auf die Formeln dieser Arbeit.

*** Für die Berechtigung dieses Verfahrens vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926.

In erster und zweiter Annäherung kann deshalb (μ/λ_p) gegen (μ/λ_d) vernachlässigt werden. Für μ finden wir, wiederum ausgedrückt in cm^{-1}:

$$\mu = \frac{e}{2mc^2}\mathfrak{H}\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{1}{h} = 4{,}7\,.\,10^{-5}\,\mathfrak{H}\ (12).$$

Die Größe (μ/λ_d), nach der entwickelt wird, bezeichnen wir mit ϱ; für ϱ finden wir $3{,}0\,.\,10^{-5}\,\mathfrak{H}$.

Jetzt folgt eine schematisierte Zusammenfassung der Berechnung.

Die Energiewerte werden bestimmt durch Nullsetzen der Säkulardeterminante $|W\delta^{n'}_{n''} - H^{n'}_{n''}|$; $H^{n'}_{n''}$ ist das Matrixelement der Störungsenergie, bezogen auf die Quantenzahlen des ungestörten Systems. Es gilt:

$$\left.\begin{array}{ll} H^{-1}_{-1} = \mu(m-1) - \lambda(m+1) & H^{0}_{0} = \mu m \\ H^{1}_{1} = \mu(m+1) + \lambda(m-1) & H^{-1}_{1} = H^{1}_{-1} = 0 \\ H^{-1}_{0} = H^{0}_{-1} = \frac{1}{2}\lambda\sqrt{2\{k(k+1) - m(m+1)\}} & H^{0}_{1} = H^{1}_{0} = \frac{1}{2}\lambda\sqrt{2\{k(k+1) - m(m-1)\}} \end{array}\right\} \text{(I)}$$

$$W = \lambda\left\{a + b\frac{\mu}{\lambda} + c\left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^2 + \cdots\right\} = \lambda(a + b\varrho + c\varrho^2 + \cdots).$$

$$a = \begin{cases} k \\ -1 \\ -(k+1) \end{cases}; \quad b = m\frac{3a^2 + 6a - (k^2 + k - 2)}{3a^2 + 4a + 1 - k - k^2};$$

$$c = \frac{3ab^2 + 2b^2 - 6abm + a(3m^2 - 1) - 6bm + 4m^2}{-3a^2 - 4a - (1 - k - k^2)}.$$

Die Terme der Transformationsmatrix S, die den Unterdeterminanten der säkularen Determinante proportional sind, werden bestimmt aus:

$$\left.\begin{array}{r} WS_{-1} - H^{-1}_{-1}S_{-1} - H^{0}_{-1}S_0 - H^{1}_{-1}S_1 = 0 \\ WS_0 - H^{-1}_{0}S_{-1} - H^{0}_{0}S_0 - H^{1}_{0}S_1 = 0 \end{array}\right\} \text{[vgl. (12)]. (II)}$$

Die Normierungsfaktoren, womit die Unterdeterminanten von (I) multipliziert werden müssen, damit die Lösung der Bedingung $S\tilde{S}^* = 1$ entspricht, werden bestimmt aus:

$$\begin{aligned} S^{-1}_{-1}S^{-1*}_{-1} + S^{-1}_{0}S^{-1*}_{0} + S^{-1}_{1}S^{-1*}_{1} &= 1, \\ S^{0}_{-1}S^{0*}_{-1} + S^{0}_{0}S^{0*}_{0} + S^{0}_{1}S^{0*}_{1} &= 1, \\ S^{1}_{-1}S^{1*}_{-1} + S^{1}_{0}S^{1*}_{0} + S^{1}_{1}S^{1*}_{1} &= 1. \end{aligned}$$

Der untere Index der Größe S bezieht sich auf die Quantenzahl m_s des ungestörten Systems, der obere Index wird auf die Quantenzahl μ bezogen, die, nach Aufhebung der Entartung durch das störende Feld, m_s ersetzt und verschiedene Werte annimmt, den verschiedenen Wurzeln der säkularen Gleichung entsprechend. Über die Bedeutung von μ siehe unten. In den Fällen $k = 2$, $m = \pm 2$ und $k = 1$, $m = \pm 1$ werden

die S-Werte aus den Gleichungen (II) bestimmt nach Fortlassen der Glieder, die durch die Einschränkung der m_s-Werte unzulässig sind; es entsteht eine Determinante zweiten Grades und die Anzahl der Normierungsbedingungen wird auf zwei reduziert. In den Fällen $k = 2$ und $m = \pm 3$, $k = 1$ und $m = \pm 2$ gibt es jedesmal nur ein Glied in S mit dem Werte Eins.

S-Matrixglieder und Normierungsfaktoren.

$m = \pm 1{,}0. \qquad k = 2.$

(I)

$$S_{-1}^{-1} = C_{-1}^2 \tfrac{1}{2} \lambda_2^2 \sqrt{\{6 - m(m+1)\}\{6 - m(m-1)\}};$$

$$S_0^{-1} = C_{-1}^2 \sqrt{2\{6 - m(m-1)\}}\,[(-1 + \tfrac{1}{2}m) + (\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{4}m)\varrho + (-\tfrac{3}{20} + \tfrac{3}{80}m^2)\varrho^2]\lambda_2^2,$$

$$S_{-1}^{0} = C_0^2 \tfrac{1}{2} \lambda_2^2 \sqrt{\{6 - m(m+1)\}\{6 - m(m-1)\}};$$

$$S_0^{0} = C_0^2 \sqrt{2\{6 - m(m-1)\}}\,[\tfrac{1}{2}m + (\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{12}m)\varrho + (\tfrac{1}{12} - \tfrac{13}{432}m^2)\varrho^2]\lambda_2^2,$$

$$S_{-1}^{1} = C_1^2 \tfrac{1}{2} \lambda_2^2 \sqrt{\{6 - m(m+1)\}\{6 - m(m-1)\}};$$

$$S_0^{1} = C_1^2 \sqrt{2\{6 - m(m-1)\}}\,[(1\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}m) + (\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{6}m)\varrho + (\tfrac{1}{15} - \tfrac{1}{135}m^2)\varrho^2]\lambda_2^2,$$

$$S_{+1}^{-1} = C_{-1}^2 [(3 - 2\tfrac{1}{2}m + \tfrac{1}{2}m^2) + (-3 + 2\tfrac{1}{2}m - \tfrac{1}{2}m^2)\varrho + (1\tfrac{1}{2} - \tfrac{3}{10}m - \tfrac{3}{8}m^2 + \tfrac{3}{40}m^3)\varrho^2]\lambda_2^2,$$

$$S_1^0 = C_0^2 [(-3 - \tfrac{1}{2}m + \tfrac{1}{2}m^2) + (-1 - \tfrac{1}{6}m + \tfrac{1}{6}m^2)\varrho + (-\tfrac{1}{6} + \tfrac{1}{6}m + \tfrac{13}{216}m^2 - \tfrac{13}{216}m^3)\varrho^2]\lambda_2^2,$$

$$S_1^1 = C_1^2 [(3 + 2\tfrac{1}{2}m + \tfrac{1}{2}m^2) + (2 + \tfrac{5}{3}m + \tfrac{1}{3}m^2)\varrho + (\tfrac{2}{3} + \tfrac{2}{15}m - \tfrac{10}{135}m^2 - \tfrac{2}{135}m^3)\varrho^2]\lambda_2^2.$$

$m = 2$ $\quad S_0^0 = C_0^2 \lambda_2 \sqrt{2}$; $\quad S_1^0 = C_0^2 (-1 + \tfrac{1}{3}\varrho - \tfrac{2}{27}\varrho^2)\lambda_2$;

$\quad S_0^1 = C_1^2 \lambda_2 \sqrt{2}$; $\quad S_1^1 = C_1^2 (2 + \tfrac{2}{3}\varrho + \tfrac{2}{27}\varrho^2)\lambda_2$;

$m = -2$ $\quad S_0^0 = C_0^2 \lambda_2 \sqrt{2}$; $\quad S_{-1}^0 = C_0^2 (-1 - \tfrac{1}{3}\varrho - \tfrac{2}{27}\varrho^2)\lambda_2$;

$\quad S_0^1 = C_1^2 \lambda_2 \sqrt{2}$; $\quad S_{-1}^1 = C_1^2 (2 - \tfrac{2}{3}\varrho + \tfrac{2}{27}\varrho^2)\lambda_2$;

$m = 0$	$m = 1$
$\lvert C_{-1}^2 \rvert = \frac{1}{\lambda_2^2 \sqrt{30}}(1 + \frac{1}{2}\varrho)$;	$\lvert C_{-1}^2 \rvert = \frac{1}{\lambda_2^2 \sqrt{10}}(1 + \frac{1}{4}\varrho)$;
$\lvert C_0^2 \rvert = \frac{1}{\lambda_2^2 \sqrt{18}}(1 - \frac{1}{6}\varrho)$;	$\lvert C_0^2 \rvert = \frac{1}{\lambda_2^2 \sqrt{18}}(1 - \frac{13}{36}\varrho)$;
$\lvert C_1^2 \rvert = \frac{1}{\lambda_2^2 \sqrt{45}}(1 - \frac{1}{3}\varrho)$;	$\lvert C_1^2 \rvert = \frac{1}{\lambda_2^2 \sqrt{90}}(1 - \frac{4}{9}\varrho)$;

$$m = -1 \qquad\qquad m = 2$$

$$|C^2_{-1}| = \frac{1}{\lambda_2^2\sqrt{60}}(1+\tfrac{5}{4}\varrho); \qquad |C^2_1| = \frac{1}{\lambda_2\sqrt{6}}(1-\tfrac{2}{9}\varrho);$$

$$|C^2_0| = \frac{1}{\lambda_2^2\sqrt{12}}(1+\tfrac{1}{36}\varrho); \qquad |C^2_0| = \frac{1}{\lambda_2\sqrt{3}}(1+\tfrac{1}{9}\varrho);$$

$$|C^2_1| = \frac{1}{\lambda_2^2\sqrt{15}}(1-\tfrac{2}{9}\varrho);$$

$$m = -2$$

$$|C^2_1| = \frac{1}{\lambda_2\sqrt{6}}(1+\tfrac{2}{9}\varrho);$$

$$|C^2_0| = \frac{1}{\lambda_2\sqrt{3}}(1-\tfrac{1}{9}\varrho).$$

Die Komponenten von S sind in zweiter Näherung ausgerechnet im Hinblick auf die verbotenen Linien; für den Fall der nicht-verbotenen Linien genügt schon die erste Näherung.

Die Rechnung zeigt, daß für die zweite Näherung bei den verbotenen Linien die Berechnung der C-Werte bis in erster Näherung schon ausreicht.

$$k = 1.$$

$m = 0$ $\quad S^{-1}_{-1} = C^1_{-1}\lambda_1^2; \quad S^{-1}_0 = -C^1_{-1}\lambda_1^2; \quad S^{-1}_1 = C^1_{-1}\lambda_1^2;$

$\quad S^0_{-1} = C^1_0\lambda_1^2; \quad S^0_0 = 0; \quad S^0_1 = -C^1_0\lambda_1^2;$

$\quad S^1_{-1} = C^1_1\lambda_1^2; \quad S^1_0 = 2C^1_1\lambda_1^2; \quad S^1_1 = C^1_1\lambda_1^2;$

$$m = 1 \qquad\qquad m = -1$$

$$S^0_0 = C^1_0\lambda_1; \; S^0_1 = -C^1_0\lambda_1; \qquad S^0_0 = C^1_0\lambda_1; \quad S^1_0 = C^1_1\lambda_1;$$

$$S^1_0 = C^1_1\lambda_1; \; S^1_1 = C^1_1\lambda_1; \qquad S^0_{-1} = -C^1_0\lambda_1; \; S^1_{-1} = C^1_1\lambda_1;$$

$$m = 0 \quad |C^1_{-1}| = \frac{1}{\lambda_1^2\sqrt{3}}; \quad C^1_0 = \frac{1}{\lambda_1^2\sqrt{2}}; \quad |C^1_1| = \frac{1}{\lambda_1^2\sqrt{6}};$$

$$m = \pm 1 \quad |C^1_1| = |C^1_0| = \frac{1}{\lambda_1\sqrt{2}}.$$

Weil $\lambda_1 \gg \lambda_2$, brauchen die Komponenten von S und die C nur in nullter Näherung bestimmt zu werden.

Intensitätsformeln.

$$\left.\begin{aligned} q_{x\,k-1,\,m,\,m_s}^{k,\,m,\,m_s} &= A_k \sqrt{k^2-(m-m_s)^2}\,; \\ q_l = (q_x + i\,q_y)_{k-1,\,m,\,m_s}^{k,\,m-1,\,m_s} &= A_k \sqrt{(k-m+m_s)(k-m+m_s+1)} \\ q_r = (q_x - i\,q_y)_{k-1,\,m-1,\,m_s}^{k,\,m,\,m_s} &= A_k \sqrt{(k+m-m_s)(k+m-m_s-1)} \end{aligned}\right\} \text{(III)}$$

$$q'_{l\,k-1,\,m,\,\mu_2}^{k,\,m-1,\,\mu_1} = S_{k,\,m-1,\,1}^{k,\,m-1,\,\mu_1}\, q_{l\,k-1,\,m,\,1}^{k,\,m-1,\,1}\, S^{*k-1,\,m,\,\mu_2}_{k-1,\,m,\,1}$$

$$+ S_{k,\,m-1,\,0}^{k,\,m-1,\,\mu_1}\, q_{l\,k-1,\,m,\,0}^{k,\,m-1,\,0}\, S^{*k-1,\,m,\,\mu_2}_{k-1,\,m,\,0} + S_{k,\,m-1,\,-1}^{k,\,m-1,\,\mu_1}\, q_{l\,k-1,\,m,\,-1}^{k,\,m-1,\,-1}\, S^{*k-1,\,m,\,\mu_2}_{k-1,\,m,\,-1}$$

und analoge Formeln für q'_r und q'_z.

Die Indizes z, r und l beziehen sich auf Sprünge, wobei m sich nicht ändert (π-Komponente), um Eins abnimmt und um Eins zunimmt (zirkulare Komponenten).

Die obigen Rechnungen gelten für alle $p\,d$-Tripletts, wobei die p-Multiplettniveauabstände groß sind im Vergleich zu den d-Abständen und die Zeeman-Aufspaltungen klein gegen diese beiden Abstände.

In der folgenden Tabelle sind die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten zusammengestellt, die bei transversaler Beobachtung den q_z^2, $\frac{1}{4}q_r^2$ und $\frac{1}{4}q_l^2$ proportional sind. Die Koeffizienten in den Ausdrücken für die Intensität der Komponenten von $p_0 d_3$ sind nicht näher ausgerechnet; wir haben sie mit a, b und c bezeichnet.

Mit Rücksicht auf die Wurzeln der Gleichung dritten Grades tritt ein neuer Index auf, der dreier verschiedener Werte fähig ist und auf eine neue Quantenzahl μ hinweist. Die μ-Werte in der Berechnung des Natrium-D-Linientypus bei Heisenberg-Jordan sind mehr oder weniger willkürlich angenommen; für die kleinere Wurzel von Gleichung (20) wird gewählt $\mu = -\frac{1}{2}$, für die andere Wurzel $\mu = \frac{1}{2}$. Demgemäß werden die S-Matrixterme numeriert. Die physikalische Deutung der neuen Quantenzahl wird nicht explizit angegeben (30).

In unserem Falle des Tripletts haben wir die μ-Werte immer so gewählt, daß μ für den Grenzfall verschwindenden Magnetfeldes die Bedeutung $\mu = j - k$ erhält (j = Quantenzahl des totalen Impulsmoments des Atoms). Zur Berechnung der S-Matrixterme muß besonders auf die Einschränkungen (14) geachtet werden; dadurch hat m_s in besonderen Fällen weniger als drei Werte. Diese Fälle mußten einzeln untersucht werden.

Es gilt die Beziehung $\frac{1}{4}|q_x + i\,q_y|^2 : \frac{1}{4}|q_x - i\,q_y|^2 : q_z^2$ für das Intensitätsverhältnis der x-, y- und z-Komponenten des ausgestrahlten Lichtes. In dem Matrixschema enthält die $q_l = (q_x + i\,q_y)$-Matrix bezüglich der m-Quantenzahl nur Terme oberhalb der Diagonale, die $q_r = (q_x - i\,q_y)$-

Intensi- tä

		Verbotene Linien in zweiter, nicht-						ve
←		Zunehmende λ →					Zunehmende λ →	
		$q_z'^2$					$\frac{1}{4} q_r'^2$	
m'	m''	$-2 \leftarrow -2$	$-1 \leftarrow -1$	$0 \leftarrow 0$	$1 \leftarrow 1$	$2 \leftarrow 2$	$-2 \leftarrow -1$	$-1 \leftarrow 0$
←								
p_0	d_3	—	—	$a\varrho^4$	—	—	—	—
p_0	d_2	—	—	$\frac{1}{3}\varrho^2$	—	—	—	—
p_0	d_1	—	—	$3\frac{1}{3}$	—	—	—	—
p_1	d_3	—	$\frac{4}{45}\varrho^2 - \frac{16}{2025}\varrho^3$	$\frac{2}{15}\varrho^2$	$\frac{4}{45}\varrho^2 - \frac{64}{2025}\varrho^3$	—	—	$\frac{1}{60}\varrho^2 - \frac{1}{150}\varrho^3$
p_1	d_2	—	$\frac{9}{4} - \frac{9}{8}\varrho$	3	$\frac{9}{4} + \frac{9}{8}\varrho$	—	—	$\frac{3}{8} - \frac{3}{8}\varrho$
p_1	d_1	—	$\frac{5}{4} + \frac{9}{8}\varrho$	0	$\frac{5}{4} - \frac{9}{8}\varrho$	—	—	$\frac{5}{8} + \frac{3}{8}\varrho$
p_2	d_3	$2 - \frac{4}{9}\varrho$	$3\frac{1}{5} - \frac{16}{45}\varrho$	$3\frac{3}{5}$	$3\frac{1}{5} + \frac{16}{45}\varrho$	$2 + \frac{4}{9}\varrho$	$\frac{1}{5} - \frac{4}{45}\varrho$	$\frac{3}{5} - \frac{1}{5}\varrho$
p_2	d_2	$1 + \frac{4}{9}\varrho$	$\frac{1}{4} + \frac{31}{72}\varrho$	0	$\frac{1}{4} - \frac{31}{72}\varrho$	$1 - \frac{4}{9}\varrho$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{72}\varrho$	$\frac{3}{8} + \frac{1}{8}\varrho$
p_2	d_1	—	$\frac{1}{20} - \frac{3}{40}\varrho$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{20} + \frac{3}{40}\varrho$	—	$\frac{1}{20} + \frac{3}{40}\varrho$	$\frac{1}{40} + \frac{3}{40}\varrho$

Matrix nur Terme unterhalb der Diagonale. Daraus geht hervor, daß die Amplituden der $q_x{}_m^{m \pm 1}$- und $q_y{}_m^{m \pm 1}$-Matrixterme denselben absoluten Wert haben und der Hälfte der dazugehörigen $(q_x \pm i\, q_y)$-Matrixterme gleich sind. Dadurch erklärt sich der Faktor $\frac{1}{4}$. Berechnen wir nun aus den verschiedenen Energieniveaus die Frequenzunterschiede der Zeemankomponenten, so gehört immer für eine bestimmte $p\,d$-Linie die Aufspaltungskomponente höherer Frequenz zu einem kleineren Wert der Quantenzahl m, während alle q_r-Komponenten höhere Frequenzen haben als die q_l-Komponenten. Immer sind bei den nicht-verbotenen Linien die Intensitätsänderungen für die q_l-Komponenten den Änderungen der q_r-Komponenten in erster Näherung entgegengesetzt gleich. Ähnlich gilt für die q_z-Komponenten, daß die auf der einen Seite der ursprünglichen Linie an Intensität gewinnen, was die auf der anderen Seite verlieren.

Immer heben die mit H proportionalen Intensitätsänderungen in derselben vertikalen Spalte eines bestimmten Tripletts sich gegenseitig auf. Die Intensitäten der $p_0\,d_2$- und $p_1\,d_3$-Komponenten bilden in erster Näherung ein symmetrisches Schema. Aus der Berechnung geht aber hervor, daß bei diesen Linien die Totalintensität der π-Komponenten größer ist als die der σ-Komponenten.

§ 3. Vergleich der Methode von Heisenberg und Jordan mit der von Darwin. Heisenberg und Jordan gehen davon aus,

täten.

verbotene Linien in erster Annäherung

Zunehmende λ →			Zunehmende λ →					
$\frac{1}{4} q_r'^2$			$\frac{1}{4} q_l'^2$					
0 ← 1	1 ← 2	2 ← 3	−2 ← −3	−1 ← −2	0 ← −1	1 ← 0	2 ← 1	
$b\varrho^4$	—	—	—	—	$c\varrho^4$	—	—	
$\frac{3}{16}\varrho^2 - \frac{47}{432}\varrho^3$	—	—	—	—	$\frac{3}{16}\varrho^2 + \frac{39}{432}\varrho^3$	—	—	
$\frac{5}{9}$	—	—	—	—	$\frac{5}{3}$	—	—	
$\frac{2}{45}\varrho^2 - \frac{16}{675}\varrho^3$	$\frac{1}{18}\varrho^2 - \frac{1}{81}\varrho^3$	—	—	$\frac{1}{18}\varrho^2 + \frac{1}{81}\varrho^3$	$\frac{2}{45}\varrho^2 + \frac{88}{2025}\varrho^3$	$\frac{1}{60}\varrho^2 + \frac{1}{150}\varrho^3$	—	
$\frac{9}{8} - \frac{9}{16}\varrho$	$2\frac{1}{4}$	—	—	$2\frac{1}{4}$	$\frac{9}{8} + \frac{9}{16}\varrho$	$\frac{3}{5} + \frac{3}{8}\varrho$	—	
$\frac{5}{8} + \frac{9}{16}\varrho$	—	—	—	—	$\frac{5}{8} - \frac{9}{16}\varrho$	$\frac{5}{8} - \frac{3}{8}\varrho$	—	
$\frac{6}{5} - \frac{4}{15}\varrho$	$2 - \frac{2}{9}\varrho$	3	3	$2 + \frac{2}{9}\varrho$	$\frac{6}{5} + \frac{4}{15}\varrho$	$\frac{3}{5} + \frac{1}{5}\varrho$	$\frac{1}{5} + \frac{4}{45}\varrho$	
$\frac{3}{8} + \frac{11}{48}\varrho$	$\frac{1}{4} + \frac{2}{9}\varrho$	—	—	$\frac{1}{4} - \frac{2}{9}\varrho$	$\frac{3}{8} - \frac{11}{48}\varrho$	$\frac{3}{8} - \frac{1}{8}\varrho$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{72}\varrho$	
$\frac{1}{120} + \frac{3}{80}\varrho$	—	—	—	—	$\frac{1}{120} - \frac{3}{80}\varrho$	$\frac{1}{40} - \frac{3}{40}\varrho$	$\frac{1}{20} - \frac{3}{40}\varrho$	

Zunehmende λ ↓

daß die q- und k-Matrixelemente des magnetischen Elektrons sich bei abwesender Kopplung zwischen Bahnbewegung und Eigenrotation in derselben Weise durch die Quantenzahlen ausdrücken lassen, wie im Falle einer sich in einem Zentralfelde bewegenden Punktladung; und es wird jedesmal m_k ersetzt durch $m - m_s$ [(11) und (29)]. Darwin benutzt das mechanische Modell eines symmetrischen Rotators, der sich in einem Zentralfelde bewegt, und erhält nach der Schrödingerschen Methode der Eigenfunktionen dasselbe Resultat*.

Zur Berechnung der Zusatzenergie des gestörten Systems in erster Näherung und der Intensitäten in nullter Näherung benutzt Schrödinger immer normierte Eigenfunktionen. Die Zusatzenergiewerte sind die Wurzeln einer symmetrischen Determinantengleichung. Durch die Intensitätsformeln

$$q_{jj'} = \int q\, \psi_j^0\, \psi_{j'}^0\, d\tau \left[\int \psi_j^{0\,2}\, d\tau\right]^{-1/2} \left[\int \psi_{j'}^{0\,2}\, d\tau\right]^{-1/2}$$

werden die Intensitäten in nullter Näherung bestimmt, wenn

$$\psi_j^0 = \sum_1^n{}^{\mu} \varkappa_{\mu j}\, \psi_\mu \text{**} \qquad \text{(IV)}$$

* Statt $m_k \to m - m_s$ schreibt Darwin $u \to m - s$.

** Die alten Quantenzahlen sind mit μ, die neuen mit j bezeichnet.

(ψ = Eigenfunktion des ungestörten Systems). Die Koeffizienten $\varkappa$ verhalten sich wie die Unterdeterminanten der bereits genannten Determinantengleichung.

Bekanntlich ist diese Rechnungsweise mit der Matrizenmethode nach Heisenberg und Jordan äquivalent.

Darwin verwendet aber zur Lösung des Störungsproblems nichtnormierte Eigenfunktionen. Daraus erklärt sich die asymmetrische Form der Säkulardeterminante [vgl. (4, 1) in dem Artikel von Darwin, l. c.], welche jedoch einfacher aussieht als die symmetrische Determinante (16) (keine Wurzelformen!).

Die Identität beider Determinanten sieht man folgendermaßen leicht ein. Es sei wieder H die Störungsfunktion, während die normierten Eigenfunktionen des ungestörten entarteten Systems mit φ_μ und die nichtnormierten mit ψ_μ bezeichnet werden. Die Konstanten C_μ seien definiert durch

$$\int \psi_\mu^2 \, d\varkappa = C_\mu^2.$$

Betrachten wir die Entwicklungen

$$H\varphi_\mu = \sum_1^n{}_\nu \, H_{\mu\nu}\varphi_\nu; \qquad H\psi_\mu = \sum_1^n{}_\nu \, H'_{\mu\nu}\psi_\nu, \tag{V}$$

so gilt

$$H_{\mu\nu} = H^*_{\nu\mu}; \qquad H'_{\mu\nu} = \frac{C_\mu}{C_\nu} H_{\mu\nu}. \tag{VI}$$

Während die von Heisenberg und Jordan benutzte Säkulargleichung von der Form $|W\delta_{\mu\nu} - H_{\mu\nu}| = 0$ ist, benutzt Darwin $|W\delta_{\mu\nu} - H'_{\mu\nu}| = 0$. Letztere Determinante geht aber aus der ersteren hervor, wenn man die Zeilen mit C_μ und die Kolonnen mit $1/C_\nu$ multipliziert.

Betrachten wir z. B. unseren Fall des Tripletts. Darwin schreibt hier:

$$\begin{vmatrix} W + 2\beta(m+1) - \omega(m-1), & -\beta(k-m), & 0 \\ -2\beta(k+m+1), & W - \omega m, & -2\beta(k-m+1) \\ 0, & -\beta(k+m), & W - 2\beta(m-1) - \omega(m+1) \end{vmatrix} = 0, \tag{VII}$$

wo 2β mit unserem λ und ω mit unserem μ identisch ist. Die Vergleichung mit (I) zeigt sofort, daß die in (VI) auftretenden Verhältnisse C_μ/C_ν folgende Werte haben (μ, ν durchlaufen -1, 0, $+1$):

$$\frac{C_0}{C_{-1}} = \sqrt{\frac{2(k+m+1)}{k-m}}; \qquad \frac{C_0}{C_1} = \sqrt{\frac{2(k-m+1)}{k+m}}. \tag{VIII}$$

Zum Schluß benutze ich gern die Gelegenheit, Herrn Professor H. A. Kramers für sein reges Interesse und seine Hilfe zu danken.

Über die Intensität der Röntgenspektrallinien, insbesondere der *K*-Serie des Aluminiums, in Abhängigkeit von der Röhrenspannung.

Von **Egon Lorenz** *, Harvard University, Physics Department, Cambridge, Mass.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1928.)

Bisherige Messungen der Intensitätsspannungskurve von Röntgenspektrallinien haben ergeben, daß anfangs der Intensitätsanstieg ungefähr $\sim (V - V_0)^2$ (V_0 = Anregungsspannung) erfolgt. Weiterhin wird der Anstieg langsamer und nähert sich einem Maximum. Die hier vorliegenden Versuche befassen sich mit dem Intensitätsverlauf bis zu sehr hohen Spannungen (30- bis 40fache Anregungsspannung). Zunächst werden qualitative Angaben hierüber aus dem Spektrum der sogenannten Stielstrahlung einer Röntgenröhre gewonnen. Es zeigt sich nämlich, daß diese Stielstrahlung, die an einer Wolframantikathode gemessen wurde, eine kürzeste Wellenlänge besitzt, deren Ursprung durch aus dem Brennfleck stammende Sekundärelektronen erklärt wird. Aus der Spannungsdifferenz der kürzesten Wellenlänge der Brennfleckstrahlung und der Stielstrahlung lassen sich Aussagen darüber gewinnen, von welchem Niveau des W-Atoms die Sekundärelektronen stammen. Weiter läßt sich zeigen, daß die Auslösung von Sekundär- durch Primärelektronen aus irgend einem Niveau verschwindend wird, wenn die Spannung an der Röhre etwa den 40fachen Betrag der Anregungsspannung des Niveaus erreicht. Für die Intensität der zugehörigen Serie bedeutet dies, daß diese ebenfalls beim etwa 40fachen Betrag der Anregungsspannung sich dem Wert Null nähern muß. Diese Schlüsse werden dann durch Messungen des Intensitätsverlaufs der *K*-Serie des Al in Abhängigkeit von der Spannung bis zum 33fachen der Anregungsspannung geprüft. Verwendet wird einmal eine massive Al-Anode und dann eine Al-Folie von $8 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke als Anode. Es ergibt sich, daß die Intensitätsspannungskurve anfangs bis etwa zum Doppelten der Anregungsspannung $\sim (V - V_0)^2$ ansteigt. Dann erfolgt der Anstieg langsamer und erreicht ein Maximum beim 11fachen der Anregungsspannung. Bei noch höheren Spannungen nimmt die Intensität wieder ab. Der Abfall der Kurve bei der Folie erfolgt rascher als bei der massiven Anode, weil bei letzterer sich mit steigender Röhrenspannung mehr und mehr charakteristische Emission, hervorgerufen durch Absorption von aus tieferen Schichten der Anode stammender kontinuierlicher und Sekundärelektronenstrahlung, bemerkbar macht. Die Extrapolation der Intensitätsspannungskurve der Folie ergibt, daß die Intensität der Linien für die etwa 40fache Anregungsspannung als Röhrenspannung sich dem Werte Null nähert.

Einleitung. Über die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der erregenden Spannung sind in den letzten 15 Jahren eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht worden. Die ersten quantitativen Untersuchungen stammen von Webster und Clark** an der *K*-Serie des

---

* International Research Fellow.

** Webster und Clark, Phys. Rev. (2) 7, 403, 599, 1916.

Rhodiums. Sie finden, daß sich für den Bereich V_0 bis $2\,V_0$ (V_0 = Anregungsspannung) der Intensitätsverlauf durch folgende Gleichung darstellen läßt:

$$J = \text{const}\,(V - V_0)^{3/2}.$$

Eine spätere Arbeit von Wooten* an der K-Serie des Molybdäns und des Palladiums, bei der die Intensitätsmessungen bis $3\,V_0$ ausgedehnt wurden, ergab als Intensitätsgesetz:

$$J = \text{const}\,(V^2 - V_0^2).$$

Sowohl Webster als auch Wooten geben an, daß das Verhältnis $J_{K\alpha_1} : J_{K\alpha_2}$ bei allen benutzten Spannungen konstant blieb, mit Ausnahme der Nähe von V_0.

Kettmann** untersucht die Intensität der K-Serie von Chrom, Kupfer und Silber bis zu dem achtfachen Betrag der Anregungsspannung. Er findet anfangs Anstieg der Linienintensität mit dem Quadrat der Spannung $(V - V_0)$, aber „die Intensität erreicht einen Maximalbetrag, der durch die Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode gegeben ist".

Eine weitere Arbeit stammt von Stumpen***. Er arbeitet mit der K-Strahlung des Kupfers und findet anfangs ebenfalls einen kontinuierlichen Anstieg mit dem Quadrat der Spannung bis etwa zum 4,5-fachen Betrag der Anregungsspannung. Von diesem Punkt ab wird dann der Anstieg langsamer. Seinen Messungen ist jedoch keine quantitative Bedeutung zuzumessen, da sie mit pulsierender Gleichspannnung ausgeführt worden sind; daher sind seine Spannungswerte nicht eindeutig.

Schließlich hat Jönsson**** einige Messungen über die Linienintensität veröffentlicht; er untersucht die Linien $\mathrm{Pt}\,L_{\beta_1}$, $\mathrm{Cu}\,K_{\alpha_1}$ und $\mathrm{W}\,L_{\alpha_1}$ bis zu Spannungen von etwa $2\,V_0$. Seine Ergebnisse lassen sich mittels der Formel darstellen: $J = c\,(V - V_0)^n$, wobei n für $\mathrm{Cu}\,K_{\alpha_1} = 1{,}9$ und für die L-Linien von Wolfram und Platin 1,7 ist.

Von theoretischen Arbeiten sind die von Bergen Davis† und Rosseland†† zu nennen. Nach Davis liefert beim Zusammenstoß eines Elektrons mit einem kugelförmig gedachten Atom nur die auf den Atom-

---

* Wooten, Phys. Rev. (2) **13**, 71, 1919.
** Kettmann, ZS. f. Phys. **18**, 359, 1923.
*** Stumpen, ebenda **36**, 1, 1926.
**** Jönsson, ebenda **36**, 426, 1926.
† Bergen Davis, Phys. Rev. (2) **11**, 433, 1918.
†† Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65, 1923.

mittelpunkt gerichtete Komponente der Elektronengeschwindigkeit die Anregungsenergie. Seine Formel für die Linienintensität lautet:

$$J = E_a h \nu_a B N \left\{ \int_0^{\frac{V^2 - V_0^2}{2}} e^{-\mu c x} dx - V_0 \int_0^{\frac{V^2 - V_0^2}{2}} (V^2 - bx)^{-1/2} e^{-\mu c x} dx \right\}.$$

Hierbei bedeutet: E_a den Bruchteil der gesamten effektiven Zusammenstöße, der Strahlungsenergie ν_a liefert. N die Zahl der auf die Antikathode pro Sekunde auftreffenden Elektronen. B die Wahrscheinlichkeit, daß irgend ein Elektron einen Zusammenstoß erleidet. b eine Materialkonstante, die die Bremskraft der Antikathode für Kathodenstrahlen angibt. μ den Absorptionskoeffizienten der Antikathode für die betreffende Röntgenstrahlung. cx den Weg, den die Strahlung vom Entstehungsort bis zur Oberfläche zurückgelegt hat.

Kettmann hat diese Gleichung umgeformt, so daß sie integrierbar wird.

$$J = c \left\{ \frac{1}{K^2} (1 - e^{-K^2 (V^2 - V_0^2)}) - \frac{2 V_0}{K} e^{-K^2 V^2} \int_{KV_0}^{KV} e^{z^2} dz \right\},$$

$$K^2 = \frac{\mu c}{b}; \; c = \frac{1}{b} E_a h \nu_a B N.$$

Für sehr hohe Spannungen ergibt sich dann als Grenzwert der Intensität:

$$J_\infty = c \frac{1}{K^2}$$

und für zu vernachlässigende Absorption der Strahlung in der Antikathode ($K = 0$):

$$J = c(V^2 - V_0^2).$$

Die von Wooten experimentell bestimmten Werte werden durch die Davissche Gleichung sehr gut wiedergegeben. Ferner hat Davis eine Formel für die charakteristische Strahlung einer dünnen Folie angegeben. Danach erfolgt der Intensitätsanstieg zunächst ebenfalls quadratisch, von der doppelten Anregungsspannung an aber wird der Anstieg langsamer, weil bei der dünnen Folie die Quanten, die bei massiver Anode aus tieferen Schichten stammen, fehlen. Diese treten in der festen Anode erstmalig in Erscheinung, wenn die Energie der Kathodenelektronen den doppelten Wert der Anregungsspannung überschritten hat.

Die zweite Theorie stammt von Rosseland. Dieser berechnet die Zahl der Atome, von denen im Durchschnitt ein Kathodenstrahlelektron

mit bestimmter Energie ein Elektron von einer bestimmten Bahn entfernen wird. Er erhält für die Linienintensität den Ausdruck:

$$J = n \frac{z \pi e^4}{K} \left\{ \frac{E_0 - W}{W} - \log \frac{E_0}{W} \sum_k a_{ik} h \nu_{ik} \right\}.$$

Hier bedeutet: E_0 die kinetische Energie der Elektronen. a_{ik} die relative Wahrscheinlichkeit eines spontanen Überganges vom Zustand i in den Zustand k. W die Ionisationsenergie. K eine Konstante. n die Zahl der Elektronen in dem betreffenden Niveau. ze den Strom durch die Röhre.

Thomas* hat die Rosselandsche Gleichung umgeformt, indem er vor allem die Bahngeschwindigkeit des Atomelektrons berücksichtigt. Die so gewonnene Formel stellt die Wootenschen Ergebnisse besser als die Rosselandsche Gleichung dar.

Fassen wir jetzt das vorliegende experimentelle und theoretische Material zusammen, so ergibt sich, daß wenigstens für die K-Serie einer Reihe von Elementen die Linienintensitäten bis etwa zum Doppelten der Anregungsspannung ungefähr mit dem Quadrat der Spannung $(V - V_0)$ ansteigen. Dieses Resultat ist durch die Davissche und Rosselandsche Theorie bestätigt. Für Spannungswerte größer als $2V_0$ wird der Anstieg immer langsamer infolge „der Absorption innerhalb der Antikathode"; die Davissche Theorie ergibt, daß bei sehr hohen Spannungen die Intensität der Linien schließlich einem Maximum zustreben muß, das durch die Absorption in der Antikathode gegeben ist; wird dagegen die Absorption in der Antikathode eliminiert, sei es durch Messung, sei es durch Berechnung, dann verlangen die Theorien ein dauerndes Ansteigen der Intensität.

Problemstellung und Ziel der Arbeit. Die experimentelle Durchführung der folgenden Überlegungen wird zur Ermittlung des Intensitätsgesetzes der Röntgenspektrallinien und zur Prüfung der obigen Theorien führen. Ein Elektron, das mit einer Energie, die bedeutend höher ist, als die Anregungsenergie der K-Serie des Anodenmaterials, in die Anode eindringt, kann auf seiner Bahn im Innern der Anode eine ganze Reihe von Erregungen der K-Serie bewirken, bis seine Energie schließlich erschöpft ist. Mit anderen Worten, die Erregung der K-Serie im Innern einer Antikathode wird von Elektronen ausgeführt, die alle möglichen Geschwindigkeiten haben, von einer Maximalgeschwindigkeit angefangen — bedingt durch die an der Röhre liegende Spannung —

* Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 829, 1927.

bis zu einer Minimalgeschwindigkeit herab, die gerade noch ausreicht, um die K-Serie zu erregen, obwohl alle Elektronen beim Aufprallen auf die Anode — falls die Röhre mit reiner Gleichspannung betrieben wird — gleiche Geschwindigkeit besitzen. Bei den oben besprochenen Theorien ist nun die wesentliche Annahme gemacht worden, daß die Wahrscheinlichkeit für den wirksamen Zusammenstoß eines Elektrons mit einem Atom eine Konstante, d. h. unabhängig von der an der Röhre liegenden Spannung ist. Es erscheint von vornherein zweifelhaft, daß diese Wahrscheinlichkeit zum mindesten bei sehr großen Elektronenenergien — z. B. dem Dreißigfachen der Anregungsenergie der Serien, um irgend einen Wert zu nennen — unabhängig von der an der Röhre liegenden Spannung sein soll. Die Zeit nämlich, während welcher das Elektron auf das Atomsystem einwirken kann, wird immer kleiner und kleiner, je höher die Energie des Elektrons im Vergleich zur Ionisationsenergie wird, und das Ergebnis muß sein, daß immer weniger und weniger Zusammenstöße von Elektronen und Atomen als Ionisierungen erscheinen. Sehr eingehend sind diese Verhältnisse an Gasen untersucht worden*. Es hat sich gezeigt, daß die Zahl der Ionen, die in einem Gas bei bestimmten Bedingungen — es wird die Ionisierung gemessen, die durch eine konstante Zahl von Elektronen pro Zentimeter Weglänge und für den Druck von 1 mm Hg erzeugt wird — gebildet werden, von der Energie der Elektronen abhängig ist; in dem Sinne, daß die Kurve für die Zahl der gebildeten Ionen von der Ionisierungsspannung an steil ansteigt, ein Maximum erreicht und dann wieder langsam abnimmt. Die Kurven einer Reihe von Gasen, die bisher untersucht wurden, zeigen die Tendenz, die Abszisse bei Spannungen zwischen 600 und 700 Volt zu erreichen, mit der einzigen nicht ganz sicheren Ausnahme von Neon.

Da nun jede Entfernung eines Elektrons aus der K-Schale eines Elements von der Aussendung eines Quants mit der Frequenz einer der K-Linien begleitet ist — man kann hier von innerer Absorption absehen, da diese für ein bestimmtes Element eine Konstante sein muß —, so hat man von dem Intensitätsgesetz der K-Serie in Abhängigkeit von der Röhrenspannung zu erwarten, daß es einen ähnlichen Verlauf aufweisen muß, wie es für die Ionisierung von Gasen gezeigt worden ist. Es muß nur die Anode so beschaffen sein, daß das Elektron nur eine einzige Ionisierung auszuführen vermag. Das wäre zunächst der Fall in einer gasförmigen Anode, ferner in einer Folie, die genügend dünn ist und schließlich in

* Siehe z. B. Hughes, Washington University Studies 9, 117, 1924

einer massiven Anode, bei der die Versuchsbedingungen so zu wählen sind, daß die zur Messung gelangenden Strahlen die Anode fast streifend verlassen, bei einer Kathodenstrahlrichtung senkrecht zur Richtung der zur Messung gelangenden Röntgenstrahlung. Im letzteren Falle kommen nur die praktisch in der Oberflächenschicht erzeugten Strahlen zur Messung, und diese sind hervorgerufen durch den Zusammenstoß von Elektronen gleichförmiger und maximaler Energie mit den Anodenatomen. Freilich wird bei sehr hohen Spannungen im Verhältnis zur Anregungsspannung bei der massiven Anode Photoemission der Oberflächenschicht, hervorgerufen durch Absorption von aus dem Innern der Anode stammender kontinuierlicher Strahlung, und charakteristische Emission durch austretende Sekundär- und rückdiffundierte Elektronen sich in gewissem Grade bemerkbar machen; doch dürfte dieser Anteil nicht so groß sein, daß er als wesentlicher Faktor in die Messungen eingeht. Daraus ergibt sich also, daß Messungen des Intensitätsverlaufs der *K*-Serie in Abhängigkeit von der Spannung unter solchen Bedingungen auszuführen sind, daß jedes der ionisierenden Kathodenelektronen möglichst nur einen einzigen Zusammenstoß mit den Anodenatomen erfährt. Dies ist am leichtesten für die massive Anode bei fast streifendem Austritt der Strahlung durchführbar. Der nächste Schritt wäre dann, Messungen mit einer dünnen Folie als Anode vorzunehmen.

In der hier vorliegenden Arbeit sollen außer einigen qualitativen Versuchen an Wolfram die Ergebnisse von Meßreihen des Intensitätsverlaufs der *K*-Serie des Aluminiums bei massiver Anode unter streifendem Austritt und für die dünne Folie mitgeteilt werden.

Qualitative Versuche am Wolfram. Die bisherigen Betrachtungen sind nur für die *K*-Serien der Elemente angestellt worden; bei ihr liegen die Verhältnisse am einfachsten infolge der geringen Anzahl der Linien; ferner ist es möglich, die an der Röhre liegende Spannung sehr hoch zu treiben, ohne daß, wie bei den *L*-, *M*- usw. Serien, bei Erregung der nächst höheren Serie ein erneuter Intensitätsanstieg erfolgt. Wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, hat man bei den Serien von kleinerer Frequenz als der *K*-Serie zwei Arten der Erregung zu unterscheiden; einmal die, welche das Entfernen eines Elektrons aus der betreffenden Schale durch ein primäres Elektron genügender Energie begleitet, und dann diejenige, welche die Ausstrahlung der höheren Serie begleitet. Das Spannungsgebiet, in dem nur die erste Art der Ausstrahlung erfolgt, ist verhältnismäßig klein, es reicht von V_0 bis etwa $7\,V_0$.

Der Weg, der eingeschlagen wurde, um wenigstens qualitative Aussagen über den Intensitätsverlauf der Serien niederer Frequenz bei direkter Erregung zu gewinnen, ist der folgende: Jede Röntgenröhre zeigt außer der fokalen Strahlung noch eine Strahlung, die von der gesamten Oberfläche der Anode herkommt, die sogenannte Stielstrahlung. Diese ist hervorgerufen durch Elektronen, die aus dem Brennfleck wieder austreten; die Bahnen dieser Elektronen werden durch das negative Feld der Glaswand und das positive der Anode zurückgebogen, so daß sie die Anode auf ihrer gesamten Oberfläche treffen und so neue Röntgenstrahlen hervorrufen. Coolidge* hat als erster diese Strahlung untersucht und gefunden, daß ihre Intensität etwa 30 % der fokalen Strahlung ausmacht, und daß sie in ihrem Charakter weicher ist als die fokale Strahlung. Die Elektronen, die sie hervorrufen, werden außer rückdiffundierten hauptsächlich sekundäre Elektronen sein. Die Geschwindigkeiten dieser letzteren werden von einer Maximalgeschwindigkeit an alle möglichen Werte besitzen. Die Maximalgeschwindigkeit ist gegeben durch die Geschwindigkeit der Primärelektronen, vermindert um die Ablösearbeit der einzelnen Niveaus. Die Geschwindigkeit der rückdiffundierten Elektronen wird alle möglichen Werte, kleiner als die der Primärelektronen besitzen. Für das Spektrum der Stielstrahlung bedeutet dies, daß man beim Überwiegen der Sekundärelektronen im Stielstrahlenspektrum kürzeste Wellenlängen finden muß, die größer sind als die kürzesten Wellenlängen der fokalen Strahlung; während im Falle des Überwiegens der rückdiffundierten Elektronen das Spektrum ungefähr an derselben Stelle wie das der fokalen Strahlung beginnen müßte. Wie die folgenden Versuche ergeben haben, überwiegen die Sekundärelektronen bei der Hervorbringung des Stielstrahlenspektrums. Aus den hierbei gefundenen kürzesten Wellenlängen lassen sich dann qualitative Schlüsse auf die Zahl derjenigen charakteristischen Quanten ziehen, die das direkte Entfernen eines Elektrons aus der betreffenden Schale durch Zusammenstoß des Atoms mit einem Primärelektron begleiten.

Weil die Intensität der Stielstrahlung durch ihre Verbreitung über die gesamte Anodenfläche für spektrographische Zwecke außerordentlich klein ist, wurde eine besondere Röhre konstruiert, um genügend Intensität zu erhalten (Fig. 1). Die Anode stammte von einer Coolidge-Standardröhre, deren keulenförmiger Teil aus Wolfram bestand. Die Glühkathode wurde in einer Seitenröhre so angeordnet, daß die Elektronen den längeren

* Coolidge, Amer. Journ. Roentgen **1**, 115, 1914.

Teil des keulenförmigen Stückes treffen und an dieser Stelle die fokale Strahlung erzeugen müssen. Ein Teil der rückdiffundierten und sekundären Elektronen wird die Frontebene der Keule treffen und dort Röntgenstrahlung erzeugen. Diese Frontebene wurde nahezu parallel zum Spalt des Spektrometers gestellt; auf diese Weise wurde genügend Intensität für die Messungen erhalten. Der Abstand zwischen Glühkathode und Anode war klein — 1,5 cm —, um zu verhindern, daß Primärelektronen die Frontebene treffen.

Besondere Sorgfalt wurde auf das Entgasen der Anode verwendet, um sicher zu sein, daß keine störenden Effekte durch absorbierte Gase die Emission der Sekundärelektronen beeinflussen können*. Außerdem wurde beim Betrieb der Röhre der Strom so hoch gewählt, daß der keulenförmige Teil der Anode immer in heller Weißglut war, damit die Schicht von absorbiertem O_2 sicher entfernt war, was nur bei Temperaturen über 1500° abs. möglich ist.

Als Spannungsquelle diente die 100000 Volt-Akkumulatorenbatterie des Instituts. Die an der Röhre liegende Spannung wurde einmal mittels eines geeichten Hochspannungsvoltmeters und dann aus der Grenze des Spektrums der Brennfleckstrahlung bestimmt. Zur Aufrechterhaltung und zur Einstellung der an der Röhre liegenden Spannung dienten Wasserwiderstände. Der Heizstrom wurde ebenfalls einer Akkumulatorenbatterie entnommen. Das verwendete Spektrometer war vom Braggschen Typus; als Kristall diente Kalkspat, als Ionisationskammer eine mit Methyljodid gefüllte Kammer nach Duane. Der Ionisationsstrom wurde mittels eines Quadrantelektrometers gemessen. Die Messungen bestanden in der Bestimmung der Intensitätsverteilung als Funktion der Wellenlänge sowohl für die Brennfleck- als auch für die Stielstrahlung.

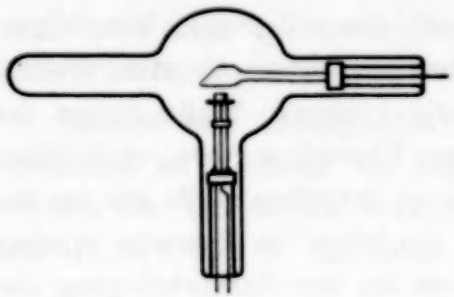


Fig. 1.

Folgende Spannungen an der Röhre wurden benutzt: 22400, 36500, 49400, 71600 und 82500 Volt. Für jede Strahlung wurden die Ionisationsströme als Funktion des Kristallwinkels bestimmt. Die Nullstellung des Kristalls wurde durch Ausmessen der Silberabsorptionsbandkante, deren Wellenlänge bekannt ist, erhalten. Die Messungen an

* Krefft, Ann. d. Phys. (4) **84**, 639, 1927.

der Silberabsorptionsbandkante wurden weiter dazu benutzt, um die Spaltkorrekturen zu bestimmen.

Fig. 2 gibt die erhaltenen Kurven für die Spektra der fokalen und Stielstrahlung bei 22400 Volt an der Röhre wieder. Das Spektrum der Brennfleckstrahlung hat die gewöhnliche Form, seine Grenzwellenlänge wird erhalten durch Verlängerung des geraden Teils der Kurven nach unten, bis sie die Linie der Intensität Null schneidet. Dieser Punkt gibt die Grenze des Spektrums und damit die an der Röhre liegende Spannung mittels der photoelektrischen Gleichung. Im Falle der Fig. 2 stimmt dieser Wert mit dem elektrometrisch gemessenen innerhalb 0,4 % überein. Für die übrigen Spannungen stimmen diese beiden Werte bis auf 1 % überein. Das Spektrum der fokalen Strahlung in der Fig. 2 zeigt einen gewissen Anteil von Strahlung jenseits der Grenze nach

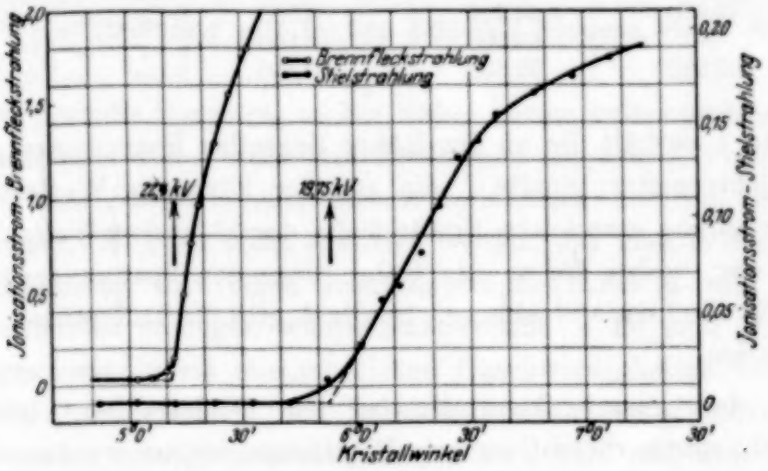


Fig. 2.

kürzeren Wellenlängen hin; dies ist am Kristall gestreuter Strahlung zuzuschreiben. Betrachtet man nun das Spektrum der Stielstrahlung, so ist zunächst keine Strahlung von der Grenze der Brennfleckstrahlung nach längeren Wellenlängen hin zu beobachten. Das Spektrum der Stielstrahlung beginnt erst bei einem Kristallwinkel von $5^0\,40'$. Weiter zeigt sich, daß auch die Stielstrahlung eine Grenze besitzt; sie wird in derselben Weise erhalten, wie für die fokale Strahlung. Die Grenze der Stielstrahlung ist nicht so scharf ausgeprägt, wie die der fokalen Strahlung. Dies kann auch nicht erwartet werden, weil im letzteren Falle die Strahlung durch Elektronen gleichförmiger Geschwindigkeit hervorgerufen ist, während im ersteren Falle sekundäre Elektronen aller möglichen Geschwindigkeiten unterhalb einer Maximalgeschwingigkeit und wahrscheinlich auch rückdiffundierte Elektronen das Spektrum hervorrufen.

Die Tatsache steht fest, daß die Stielstrahlung eine Grenze besitzt, und damit, daß die sie hervorrufenden Elektronen eine Maximalgeschwindigkeit besitzen. Aus dieser Grenze errechnet sich die Maximalgeschwindigkeit der das Stielstrahlenspektrum hervorrufenden Elektronen zu 19750 Volt.

Die für die übrigen Spannungen aufgenommenen Kurven haben den gleichen prinzipiellen Verlauf. Die daraus gewonnenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Spannung in Volt			Spannungsunterschied zwischen fokaler und Stielstrahlung	Erregungsspannungen für einige Wolframniveaus
Elektrometer	Grenze der Brennfleckstrahlung	Grenze der Stielstrahlung		
22480	22400	19750	2650	N_7-Niveau = 590 Volt
36600	36500	33100	3400	M_5- „ = 2820 „
49350	49400	44900	4500	L_3- „ = 12700 „
71600	—	63500	8100	L_2- „ = 11520 „
82500	83350	72600	10750	L_1- „ = 10200 „

Spalte 1 enthält die an der Röhre liegenden Spannungen, gemessen mittels Elektrometer; Spalte 2 die aus der kürzesten Wellenlänge der fokalen Strahlung errechnete, Spalte 3 die der kürzesten Wellenlänge der Stielstrahlung, wobei die an der Röhre liegenden Spannungen dieselben sind, wie für die fokale Strahlung. Spalte 4 gibt die Differenzen zwischen beiden Werten.

Wie oben gesagt, kann die bei der Stielstrahlung beobachtete Grenze nicht durch rückdiffundierte Elektronen erklärt werden. Es kann bei der Rückdiffusion kein gleichmäßiger Geschwindigkeitsverlust erwartet werden.

Der Geschwindigkeitsverlust der die Stielstrahlung hervorrufenden Elektronen beträgt für 22400 Volt an der Röhre 2650 Volt. Dies entspricht sehr nahe der Anregungsspannung des M_5-Niveaus. Für 83350 Volt an der Röhre beträgt dieser Verlust 10750 Volt, ein Wert, der zwischen der Anregungsspannung des L_1- und L_2-Niveaus liegt. Es scheint daher höchst wahrscheinlich zu sein, daß die die Stielstrahlung hervorrufenden Elektronen in diesen beiden Fällen aus Sekundärelektronen bestehen, die vom M_5- bzw. von den L_1- und L_2-Niveaus stammen. Es muß jedoch erwähnt werden, daß auch Photoelektronen aus dem Brennfleck austreten werden, die durch Absorption kontinuierlicher Strahlung im Brennfleck erzeugt werden; doch wird die Anzahl der Sekundärelektronen die der Photoelektronen weit überwiegen.

Es muß jetzt noch auseinandergesetzt werden, warum keine sekundären Elektronen von anderen Niveaus — N-Elektronen im Falle der 22400 Volt und N und M im Falle der 83350 Volt an der Röhre — auftreten. Die Spannung von 22400 Volt entspricht etwa dem 40fachen Betrage der Anregungsspannung des N_7- und noch höheren Werten für die anderen N-Niveaus. Auf Grund der im Anfang angestellten Betrachtungen muß angenommen werden, daß fast keine Absorption von primären Elektronen in irgend einem Niveau des Wolframatoms stattfindet, wenn die an der Röhre liegende Spannung die Anregungsspannung des Niveaus etwa um das 40fache überschreitet. Was nun die M-Elektronen anbetrifft, die bei einer Spannung an der Röhre von 22400 Volt die Grenze der Stielstrahlung hervorrufen, so ist zu erwarten, daß sie fast nur von den höheren M-Niveaus stammen werden, weil von der Absorption von γ-Strahlen* her bekannt ist, daß diese bei genügend großer Energie der γ-Strahlung nur in den höheren Niveaus einer Serie stattfindet.

Wird jetzt die Spannung an der Röhre immer weiter gesteigert, dann werden mehr und mehr sekundäre Elektronen aus dem L-Niveau an der Erzeugung des Stielstrahlenspektrums teilnehmen und um so weniger M-Elektronen. Es kann nicht erwartet werden, daß man in den Spektren höherer Spannung wird beide Grenzen, die durch die M- und die durch die L-Elektronen erzeugte, wahrnehmen können. Es sind jenseits der Maximalgeschwindigkeit alle möglichen Geschwindigkeiten von M- und L-Elektronen zu erwarten. Im Intensitätsverlauf der durch die beiden Elektronenarten erzeugten Stielstrahlenspektra wird sich dies so äußern, daß jede Elektronenart ein Spektrum mit einem sehr flachen Maximum erzeugen wird. Beide Spektra werden sich in einer solchen Weise überlagern, daß das gemessene Spektrum eine mittlere Grenzwellenlänge aufweist. Daher steigt die Spannungsdifferenz zwischen den Grenzen des fokalen und Stielstrahlenspektrums bei höheren Spannungen mehr und mehr an (Tabelle 1, Spalte 4), bis bei 83350 Volt — das ist etwa das 30fache der Anregungsspannung des M_5-Niveaus — fast alle M-Elektronen verschwunden sind und die Grenze des Stielstrahlenspektrums hauptsächlich durch die L-Elektronen bestimmt wird. Die Grenze des Stielstrahlenspektrums bei 83350 Volt liegt gerade etwas höher als die Anregungsspannung der K-Serie des Wolframs. Wenn keine Elektronen höherer Geschwindigkeit, als dieser Grenze entspricht, an der Erzeugung des Stiel-

* L. Meitner, ZS. f. Phys. **34**, 810, 1925.

strahlenspektrums beteiligt sind, dann darf im Spektrum der Stielstrahlung keine eigene Strahlung des Wolframs erscheinen, da die Intensität der *K*-Serie für diese Spannung zu klein ist. Tatsächlich konnte trotz sorgfältiger, wiederholter Ausmessung des Stielstrahlenspektrums keine Andeutung der *K*-Linien des Wolframs gefunden werden. Es war nicht möglich, bei noch höheren Spannungen zu arbeiten, weil die Röhre — die einzige von acht, die der Spannung der Akkumulatorenbatterie lange genug standhielt — schließlich durchschlug.

Aus den hier angeführten Messungen können wir also schließen, daß die Wahrscheinlichkeit, daß eine Absorption eines Elektrons in irgend einem Niveau des Wolframatoms stattfindet, eine Funktion der an der Röhre liegenden Spannung ist. Diese Wahrscheinlichkeit muß ein Maximum erreichen und bei höheren Elektronengeschwindigkeiten — relativ zu dem betrachteten Niveau — wieder abnehmen; sie wird nahezu Null für Spannungen, die das 40fache der Anregungsspannung der Serie betragen. Was für die Absorption des Elektrons gilt, muß ebenfalls für die Emission des charakteristischen Quants gelten. Daher ist zu erwarten, daß die Intensität einer Röntgenserie, die infolge des Herausschlagens von Elektronen aus dem betreffenden Niveau des Atoms erzeugt wird, erst ansteigen und dann wieder abnehmen muß, wenn die Röhrenspannung und damit die Geschwindigkeit der die Strahlung erzeugenden Elektronen erhöht wird.

Im folgenden seien jetzt die Versuche mitgeteilt, die sich mit der direkten Messung des Intensitätsverlaufs der *K*-Serie des Aluminiums in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit befassen.

Versuchsanordnung. Aluminium als Anodenmaterial schien für die Versuche besonders geeignet, da die zur Verfügung stehende Gleichspannung aus technischen Gründen nicht über 50000 Volt gesteigert werden konnte. Die Anregungsspannung der *K*-Serie des Aluminiums liegt bei 1550 Volt. Es ist also mit den vorhandenen Mitteln eine Steigerung der Röhrenspannung bis zum über 30fachen der Anregungsspannung möglich, einem Wert, der hoch genug ist, um ein Bild der Intensitätsspannungskurve zu erhalten. Allerdings erfordert die *K*-Strahlung des Aluminiums die Verwendung eines Vakuumspektrographen; doch überwiegen die Vorteile, die die Anwendung verhältnismäßig niederer Spannung mit sich bringt, die Nachteile, die man beim Gebrauch des Vakuumspektrographen in Kauf nehmen muß. Die Intensitätsmessungen mit Vakuumspektrographen werden zweckmäßig mittels der photographischen Platte vorgenommen. Die Nachteile, die den photographischen

Intensitätsmessungen anhaften, sind bekannt. Indessen ist die Hauptfehlerquelle, die Fehler in den Intensitätsmessungen bis zu 25 % ausmachen kann, hier ausgeschaltet. Die Strahlung der K-Serie des Aluminiums (8,3194 Å für das α-Dublett) ist so weich, daß sie nur eine sehr dünne Schicht der Emulsion zu durchdringen und damit zu schwärzen vermag, so daß also bei den hier folgenden Messungen die wirksame Schichtdicke der Emulsion konstant und damit die Hauptfehlerquelle ausgeschaltet ist.

Der prinzipielle Aufbau des Spektrographen mit der Röntgenröhre geht aus Fig. 3 hervor. Es wird die Seemannsche Anordnung mit dem Spalt hinter dem Kristall benutzt, weil es hier darauf ankam, den Kristall möglichst nahe an den Brennfleck der Röhre zu bringen, um genügende Intensitäten zu erhalten. An ein etwa 50 cm langes Messingrohr A von 10 cm lichter Weite sind zwei Gußstücke B_1 und B_2 angelötet. Das vordere dient zur Aufnahme des Kristalls E mit dem Träger F,

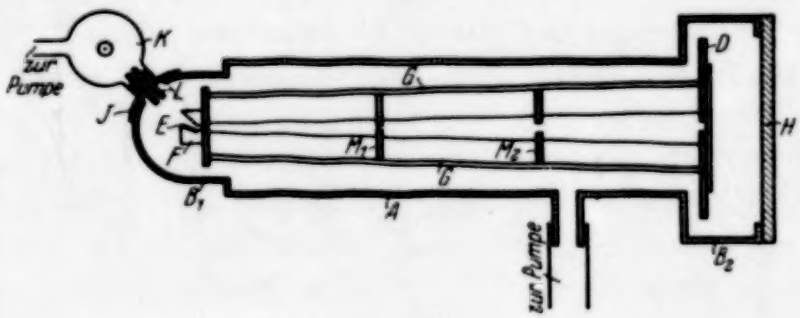


Fig. 3.

das hintere zur Aufnahme der photographischen Kassette mit Kassettenträger D. Kristall- und Kassettenträger sind durch rechtwinklig gebogene Messingstreifen G verbunden. Das hintere Ende des Spektrometers ist durch eine etwa 1 cm starke Messingplatte H, die abnehmbar ist, abgeschlossen, desgleichen das vordere Gußstück durch zwei abnehmbare Seitenplatten (in der Figur nicht gezeichnet), um an den Kristall herankommen zu können. Die Dichtung dieser Platten erfolgte durch Streifen aus einer Mischung von etwa 80 Teilen Bienenwachs mit 20 Teilen Terpentinöl. Das vordere Gußstück besitzt weiter eine Öffnung, auf die ein Verschlußstück J mit Ansatz aufgekittet ist; außen an diesem zylindrischen Ansatz ist dann die Röntgenröhre K angesiegelt. Im Innern dieses zylindrischen Ansatzes befindet sich ein etwa 6 cm langer, aus zwei Teilen bestehender Messingspalt L (Spaltöffnung 4×15 mm), so daß vom Fokus nur ein paralleles Bündel auf den Kristall E gelangen

kann. Zwischen den beiden Teilen des Spaltes befindet sich ein Aluminiumfenster von $8 \cdot 10^{-5}$ cm Dicke, das zur Trennung der Vakua dient und reflektiertes Licht von der Glühkathode her abschirmen soll. Die Röntgenröhre besteht aus einem zylindrischen Glasrohr von etwa 50 cm Länge, in das Anode und Kathode eingesiegelt sind. Die Kathode ist eine normale Coolidge-Glühkathode für mittlere Brennfleckgröße; die Anode besteht aus Kupfer und ist mit Wasserkühlung versehen. Für die Versuche sind Köpfe aus Aluminium auf die Anode aufgeschraubt. Für die Versuche mit der Aluminiumfolie dient als Anode ein Aluminiumring von etwa $2^1/_2$ cm Durchmesser, auf den die Aluminiumfolien mit Speichel aufgeklebt wurden. Der Aluminiumring wird durch zwei schmale, etwa 6 cm lange Aluminiumblechstreifen getragen, die mit einem Messingzylinder verbunden sind. Die Frontfläche des Messingzylinders ist mit einer Aluminiumscheibe bedeckt, damit die (von den durch den Film durchtretenden Elektronen) dort erzeugte Röntgenstrahlung von kleiner Intensität ist.

Der Kristallträger und der damit verbundene Plattenhalter drehen sich in zwei Zapfen, deren Verbindungslinie durch die Mitte des Kristalls geht, der Plattenhalter ist auf einem an einem beweglichen Stahlstück angebrachten Stift gelagert. Dieses Stahlstück wird durch eine herzförmig geschnittene Kurvenscheibe mit gleichmäßiger Geschwindigkeit auf und ab bewegt. Dadurch wird erreicht, daß während einer Aufnahme nacheinander verschiedene Punkte des Brennflecks die durch den Kristall reflektierte Strahlung liefern. Die Kurvenscheibe ist mit einer konischen Achse verbunden, die durch das Gehäuse des Spektrographen nach außen führt; ihr Antrieb erfolgt mittels Elektromotors. Der Plattenträger ist auf der Röhrenseite mit Blei abgedeckt; ein 1 cm weiter Schlitz in ihm gestattet den Durchtritt der Strahlung. Hinter diesem Schlitz ist die Kassette angeordnet (Fig. 4). Sie trägt auf ihrer Rückseite eine Zahnstange; in diese Zahnstange greifen zwei Zähne ein, von denen der untere sich an einem beweglichen Hebel befindet. Ein durch die Verschlußplatte nach außen führender Hebel mit einer Nase gestattet nun, die Kassette in Stufen von 1 cm nach oben zu verschieben. Dies geschieht so, daß die Nase den beweglichen Hebel nach oben drückt; dadurch nimmt der an diesem Hebel befindliche Zahn die Kassette mit, bis der obere Zahn in den nächsten Einschnitt der Zahnstange einschnappt und die Kassette festhält; eine Feder bringt dann den beweglichen Hebel in seine Ausgangsstellung zurück. Weiter trägt der Plattenträger einen mit einem nach hinten geführten Hebel ausgestatteten Verschluß für die

Öffnung in der Bleiplatte (siehe Fig. 4 rechts unten am Plattenträger). Dieser Hebel wird gleichfalls durch den Hebel an der Verschlußplatte betätigt, und zwar durch eine Drehung um 180°.

Der Kristallträger F besteht aus zwei zusammengeschraubten Bleistücken, deren unteres den Kristall trägt. Die Berührungsfläche der beiden Bleistücke bildet den Spalt, dessen Weite durch dazwischengelegte Kupferscheibchen eingestellt wird. Die bei den Versuchen gebrauchte Spaltweite beträgt 0,23 mm; sie ist so weit gewählt, damit die Linien auf der Platte als Spaltbilder abgebildet werden. Der Kristallträger,

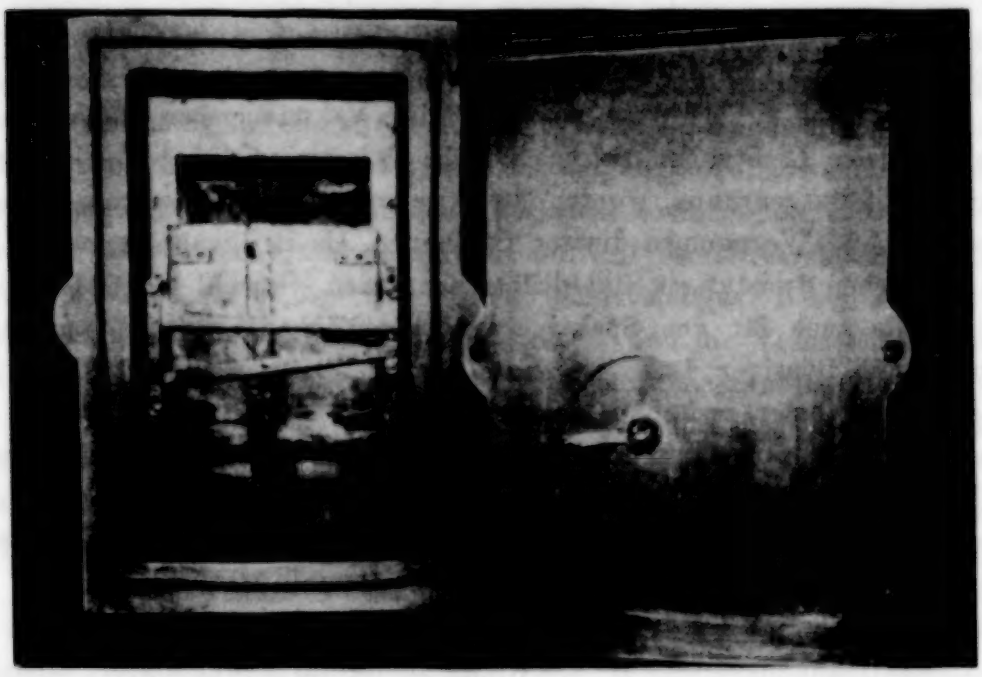


Fig. 4.

dessen Neigung gegen die Horizontale sich in kleinen Grenzen variieren läßt, ist mit einer Messingplatte verbunden, die ihrerseits an die Verbindungsstangen G angeschraubt ist. Zwischen Kristallträger und Plattenträger befinden sich weiter zwei Blenden M_1 und M_2, um die Streustrahlung auf ein Minimum zu reduzieren.

Als Kristall wurde Korund verwendet, dessen (001)-Fläche infolge ihrer großen Gitterkonstante sich besonders für Spektraluntersuchungen sehr weicher Röntgenstrahlung eignet. Pauling und Björkesen* haben den Korundkristall näher untersucht und die Gitterkonstante der (001)-Fläche zu $d = 11240$ X-Einheiten für die Cu K_{α_1}-Linie in der zweiten

* Pauling und Björkesen, Proc. Nat. Acad. **11**, 445, 1925.

Ordnung und $d = 11225$ für die Ag L_{α_1}-Linie in der ersten Ordnung bestimmt. Nach den obigen Autoren zeichnet sich dieser Kristall durch großes Reflexionsvermögen und Schärfe der erhaltenen Linien aus und ist dem Zuckerkristall darin überlegen.

Ein geeigneter Korundkristall wurde von den Niagara Works der Norton Company erhalten*. Ein Stück von etwa 1,5 cm² seiner Oberfläche war vollkommen fehlerfrei und gab bei der Untersuchung in einer Braggschen Spektrographenanordnung ausreichende Intensitäten und große Schärfe des Mo K_α-Dubletts. Für die Mo K_{α_1}-Linie in vierter Ordnung wurde seine Gitterkonstante zu

$$d = 11226 \text{ X-Einheiten}$$

bestimmt.

Da nicht zu erwarten war, daß der Vakuumspektrograph infolge seiner vielen Dichtungen auf das gleiche Vakuum zu bringen sein würde, wie die Röntgenröhre, wurden zwei getrennte Pumpanordnungen verwendet. Als Vorpumpen dienten Ölpumpen, als Hochvakuumpumpen die Gaedeschen dreistufigen Stahldiffusionspumpen. Sowohl für die Röntgenröhre als auch für den Spektrographen wurden die Quecksilberdämpfe durch mit flüssiger Luft gekühlte Gasfallen ausgefroren. Damit das Aluminiumfenster zwischen Röntgenröhre und Spektrograph beim Evakuieren nicht zerstört wurde, waren beide Vorvakua durch eine weite Glasleitung miteinander verbunden. Die Drucke im Hochvakuum wurden durch zwei Mac Leod-Manometer kontrolliert. Der Druck in der Röntgenröhre, bei welchem gearbeitet wurde, war etwa $1 . 10^{-5}$ mm Hg, der im Spektrographen eine Zehnerpotenz höher.

Als Spannungsquelle für die Röhre diente die Akkumulatorenbatterie des Instituts. Ihre Spannung wurde mittels eines geeichten statischen Elektrometers mit Spiegelablesung bei Spannungen über 9000 Volt und mittels eines Widerstandes von 1007131 Ohm und Milliamperemeters bei Spannungen unter 9000 Volt gemessen. Die Konstanthaltung der Spannung geschah durch Wasserwiderstände. Die Genauigkeit der Spannungsmessung einerseits und die der Reproduzierbarkeit andererseits zeigte K einen größeren Fehler als 0,5 %. Zum Schutze der Meßinstrumente gegen Kurzschluß oder Stoßionisation in der Röhre befand sich im Hochspannungskreis ein Glühventil, dessen Emission immer gerade eine Kleinigkeit höher als die Röhrenstromstärke gehalten wurde. Die Anode

---

* Der Norton Co. und Herrn Ridgeway von dieser Firma gebührt mein aufrichtigster Dank für die Schenkung des Kristalls.

war wassergekühlt, lag also an Erde, daher wurde die Kathode mit dem Hochspannungspol der Batterie verbunden; das erforderte isoliertes Aufstellen der Heizbatterie und der Meßinstrumente, die außerdem noch statisch zu schützen waren. Als Meßinstrumente dienten für Ströme über 1,5 mA ein Milliamperemeter der Victor X-Ray Co., für Ströme zwischen 0,1 und 1,5 mA ein Präzisionsmilliamperemeter der General Electric Company und für Ströme unterhalb 0,1 mA ein Präzisionsmikroamperemeter derselben Firma. Die Ablesung der Instrumente geschah mittels Fernrohrs. Der Fehler, der bei der Strommessung durch Stromschwankungen verursacht wurde, war kleiner als 1 %.

Durchführung der Versuche. Da das Auswechseln der photographischen Platte die Füllung der Apparatur mit Luft notwendig machte, war vor jeder Aufnahme eine sorgfältige Entgasung der Anode vorzunehmen. Neue Anoden zeigten besonders den Übelstand, daß aus ihnen austretender Wasserdampf eine Verdampfung des Glühfadens bewirkte, die sich in einer dünnen Wolframschicht auf der Anode störend bemerkbar machte. Es gelang indessen, die Anoden durch mehrstündiges Behandeln mit Elektronenbombardement so weit zu entgasen, daß die Verdampfung des Glühfadens nach dieser Zeit sich kaum noch bemerkbar machte, selbst dann nicht, wenn die Anode für kurze Zeit unter atmosphärischem Luftdruck stand. Trotzdem wurde die Anode nach jeder längeren Meßreihe erneut abgeschliffen und ferner auf die photographischen Platten bei Beginn und am Ende Kontrollmarken gleicher Intensität gedruckt. Außerdem erhielt jede Platte 3 bis 4 Marken bekannter Intensitäten, die so gewählt waren, daß die zu bestimmenden Intensitäten dazwischen fielen. Als Standardspannung für die Intensitätsmarken diente die Spannung von 15810 Volt, auf die dann sämtliche Intensitätswerte bezogen wurden. Dadurch wurde eine Kontrolle der Betriebsbedingungen einerseits und größtmögliche Genauigkeit der Intensitätsmessungen andererseits erzielt. Als Plattenmaterial dienten Kodak-Röntgenplatten. Die Entwicklung geschah mittels Glycinentwicklers. Durch Bürsten der Platte mit einer weichen Kamelhaarbürste während des Entwickelns wurde dafür gesorgt, daß dauernd an jede Stelle der Platte frische Entwicklerlösung kam; dadurch wird die durch den Entwicklungsprozeß bedingte Fehlerquelle weitgehend vermieden*.

Eine weitere Störungsquelle bei Intensitätsmessungen mittels Röntgenstrahlen ist das Aufrauhen des Brennfleckes durch die aufprallenden

* Herrn Dr. Sandvik vom Physikalischen Laboratorium der Kodak Company in Rochester bin ich für die Mitteilung dieser Methode zu besonderem Dank verpflichtet.

Elektronen, das sich bei streifendem Austritt der Röntgenstrahlung besonders stark bemerkbar machen muß. Um dies zu vermeiden, wurde die Brennfleckbelastung bei einer Brennfleckgröße von etwa 9 mm² niemals höher als 25 Watt gewählt; dadurch und durch intensive Wasserkühlung der Anode wurde jede Brennfleckaufrauhung vermieden.

Der Winkel zwischen Anode und austretender Röntgenstrahlung betrug 9°. Es war nicht zweckmäßig, mit kleineren Winkeln zu arbeiten, weil dann die Intensität längs der Linie variierte. Die Anodenfläche stand nämlich senkrecht zur Spaltöffnung, so daß die Linienintensität längs der Linie durch Strahlung gebildet wurde, die unter verschiedenen Winkeln aus der Anode austritt. Diese Bedingung mußte gewählt werden, damit der Austrittswinkel der α- und β_1-Linie derselbe war. Für den Winkel von 9° war die Intensität längs der Linie dieselbe; er wurde bestimmt, indem der Anodenwinkel von 0° an so lange variiert wurde, bis die Intensität längs der Linie gleichmäßig war. Um die Resultate vergleichen zu können, wurde die dünne Aluminiumfolie ebenfalls unter einem Winkel von 9° aufgestellt.

Versuchsergebnisse. Die erste Frage, die zu klären war, war die nach dem Verhalten der photographischen Platte im Gebiet sehr weicher Röntgenstrahlen. Für das Gebiet harter Röntgenstrahlen ist als sicher anzunehmen, daß die photographische Emulsion dem Bunsen-Roscoe-Gesetz streng folgt, während für das Gebiet weicher Röntgenstrahlen noch keine Versuche vorliegen. Es war nämlich nicht möglich, für die sehr großen Intensitätsunterschiede in den zu messenden Intensitätsspannungskurven überall mit ein und derselben Belichtungszeit auszukommen. Eine gewisse Möglichkeit des Variierens war dadurch gegeben, daß bekanntlich die Intensität einer Spektrallinie bei gleicher Spannung linear mit der Stromstärke ansteigt, jedoch war dies nicht ausreichend. Daher mußten Untersuchungen angestellt werden, wieweit die photographische Platte im Gebiet sehr weicher Röntgenstrahlen dem Bunsen-Roscoeschen Gesetz folgt. Zu diesem Zwecke wurden eine Reihe von Intensitätsmarken mit der Aluminium-K_α-Linie aufgenommen, bei denen je paarweise das Produkt Stromstärke $\times$ Zeit konstant war, die beiden Faktoren aber variiert wurden. Es ergab sich, daß das Bunsensche Gesetz bei Variationen des Zeitfaktors bis zum Verhältnis 1 : 10 erfüllt ist; darüber hinaus wurde nicht gemessen. Sämtliche Platten wurden mit zwei registrierenden Photometern ausgemessen*.

* Ich möchte es nicht unterlassen, an dieser Stelle der Kodak-Gesellschaft in Rochester und insbesondere Herrn Dr. Sandvik meinen herzlichsten Dank für

Des weiteren wurden dann Kurven der Linienschwärzung in Abhängigkeit von der Intensität der K_α-Linie bei der Standardspannung aufgenommen; diese dienten zur Kontrolle der Kontrollmarken auf den einzelnen Platten. Fig. 5 gibt die Photometerkurve einer der Platten und Fig. 6 die daraus gewonnene Intensitätskurve wieder. Zu der letzteren

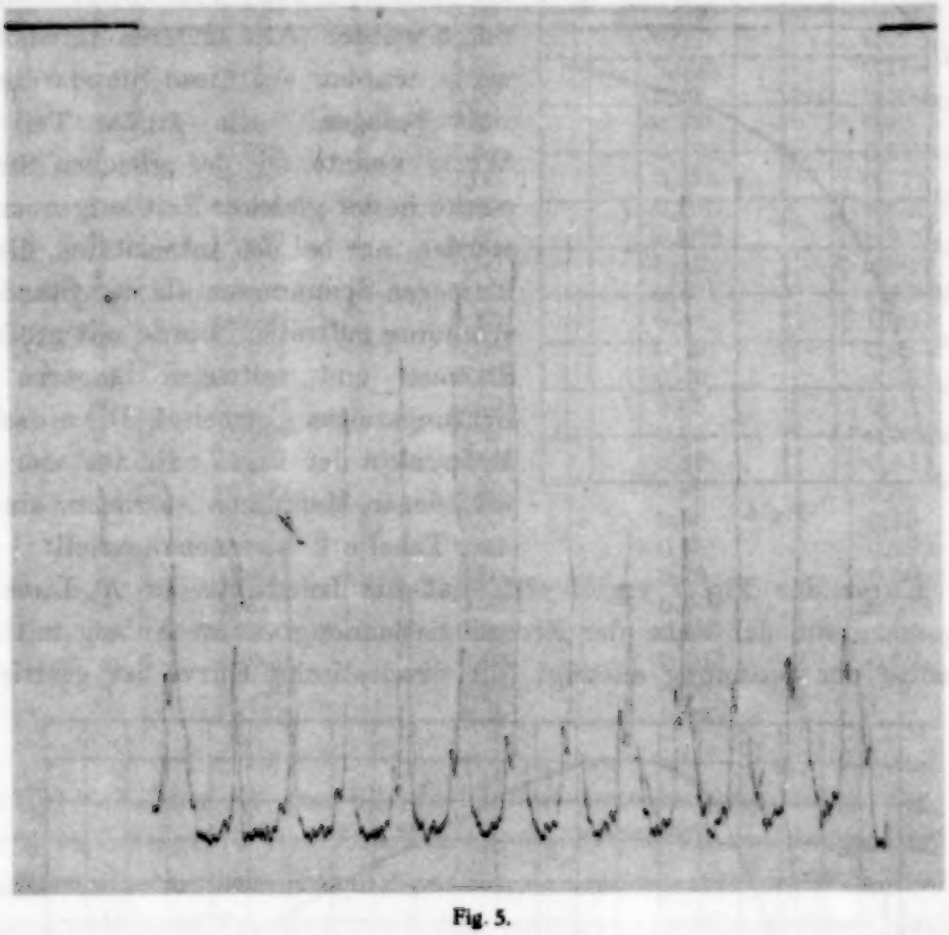


Fig. 5.

ist zu bemerken, daß der Grundschleier zusammen mit dem Schleier der kontinuierlichen Strahlung gleich 1 gesetzt wurde, die Ordinatenwerte stellen dann die reduzierten Ausschläge des Photometergalvanometers dar. Ermöglicht wurde dies dadurch, daß auf der registrierten Kurve die Nullstellung des Galvanometers mit aufgenommen wurde*. Diese Methode bietet für die Auswertung der Photometerkurven gewisse Vorteile.

die Registrierung meiner Platten auszusprechen. Ferner gebührt Herrn Dorneich vom Institut f. phys. Grundl. d. Med. an der Universität Frankfurt a. M. mein Dank für seine Hilfe bei der Registrierung meiner Platten mit dem dortigen von ihm gebauten Photometer.

* Registriert mit dem Photometer des Instituts f. phys. Grundl. d. Med. in Frankfurt a. M.

Mit Hilfe der Kontrollmarken bekannter Intensität auf jeder Platte wurden dann die Linienintensitäten der K_α-Linie bei den verschiedenen Spannungen ausgewertet und in einer Kurve aufgetragen (Fig. 7). Als Standardintensität, die gleich 1 gesetzt wurde, diente diejenige, welche durch einen Röntgenstrom von 0,5 mA bei einer Spannung von 15810 Volt erzeugt wurde. Alle anderen Intensitätswerte wurden auf diese Standardintensität bezogen. Ein großer Teil der Werte konnte mit der gleichen Stromstärke in der gleichen Zeit aufgenommen werden, nur bei den Intensitäten, die bei kleineren Spannungen als der Standardspannung auftreten, wurde mit größeren Strömen und teilweise längeren Belichtungszeiten gearbeitet. Die einzelnen Meßpunkte der Fig. 7, die aus vier verschiedenen Meßreihen stammen, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Aus der Kurve der Fig. 7 ergibt sich, daß die Intensität der K_α-Linie — abgesehen von der Nähe der Erregungsspannung — im Anfang mit dem Quadrat der Spannung ansteigt (die quadratische Kurve ist gestrichelt

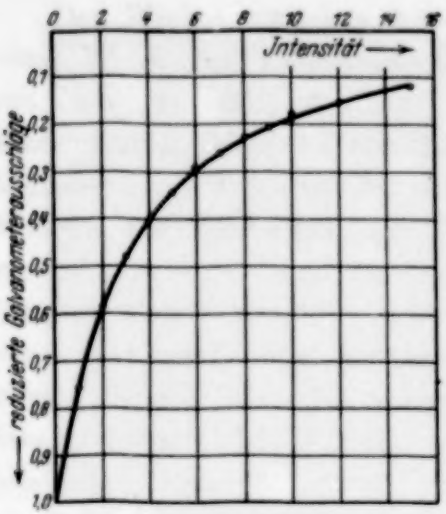


Fig. 6.

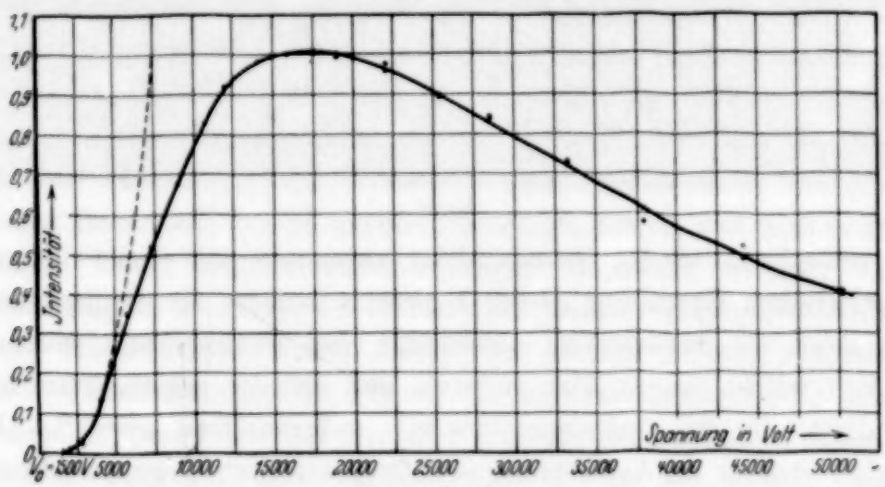


Fig. 7.

eingezeichnet). Von etwa 4000 Volt an, das ist etwa die doppelte Anregungsspannung, wird der Anstieg langsamer. Bei etwa 17000 Volt erreicht die Intensitätsspannungskurve ein Maximum, das ziemlich flach ist. Jenseits 17000 Volt fällt die Intensität langsam wieder ab, um bei

Tabelle 2.

Versuchsreihe	Spannung an der Röhre	Stromstärke × Belichtungszeit	Aus den Photometerwerten bestimmte Intensitäten	Reduzierte Intensitäten (Standardintensität = 1)
1, 2, 3, 4	15810	0,50	0,50	1,00
1	2014	19,70	0,12	0,0061
1	2720	9,00	0,238	0,0265
2	2720	36,00	0,03	0,0287
1	4030	4,50	0,625	0,139
1	5540	2,20	0,67	0,304
2	5760	2,20	0,77	0,35
2	7370	1,30	0,675	0,519
2	9000	1,00	0,675	0,675
2	10700	0,80	0,665	0,832
2	12480	0,60	0,552	0,920
2	14120	0,50	0,492	0,984
3	18900	0,50	0,495	0,99
4	18900	0,50	0,50	1,00
3	22100	0,50	0,48	0,96
4	22100	0,50	0,49	0,98
3	25250	0,50	0,45	0,90
4	25250	0,50	0,45	0,90
3	28500	0,50	0,42	0,84
4	28500	0,50	0,421	0,842
3	33280	0,50	0,36	0,72
4	33280	0,50	0,366	0,732
3	37800	0,50	0,29	0,58
4	37800	0,50	0,307	0,614
3	44000	0,50	0,245	0,49
4	44000	0,50	0,260	0,52
3	50150	0,50	0,20	0,40
4	50150	0,50	0,205	0,41

50150 Volt, das ist das 33,3 fache der Anregungsspannung, nur noch 40 % zu betragen. Der Abfall geht von 37000 Volt an langsamer; dies dürfte auf die bei hohen Spannungen mehr und mehr auftretende charakteristische Emission durch Absorption von kontinuierlicher Strahlung und von sekundären Elektronen zurückzuführen sein.

Die Intensitätskurve der β_1-Linie des Aluminiums wurde durch Messung des Intensitätsverhältnisses $\alpha : \beta_1$ bestimmt. Dieses ergab sich als unabhängig von der Spannung zu 15 : 1 (Mittelwert aus 30 Messungen), mit einem Fehler von $\pm$ 15 %. Bei einem so großen Intensitätsunterschied ist bei der photographischen Intensitätsbestimmung keine größere Genauigkeit zu erzielen. Das Spannungsintervall, in dem das Intensitätsverhältnis bestimmt wurde, ging von 3000 bis 40000 Volt. Wegen der bei höheren Spannungen sich immer stärker bemerkbar machenden kontinuierlichen Strahlung war eine Messung bis zu 50000 Volt nicht möglich. Da aber kein Gang des Intensitätsverhältnisses mit der Spannung ge-

funden wurde, läßt sich schließen, daß im gesamten verwendeten Spannungsbereich das Verhältnis konstant ist, und dies bedeutet, daß die Intensitätskurve für die β_1-Linie den gleichen Verlauf, wie die für die α-Linie zeigt. Das hohe Intensitätsverhältnis von 15:1 fällt hier auf, das für die höheren Elemente etwa gleich 4,3:1 ($\alpha_1 + \alpha_2 : \beta_1$) ist. Zu erklären ist dies dadurch, daß für Aluminium die M-Schale bereits nicht mehr voll besetzt ist, also die Intensität der β_1-Linie im Verhältnis zur α-Linie bei Aluminium kleiner sein muß als bei Elementen mit vollbesetzter M-Schale.

Wie bereits oben erwähnt, wird die Intensitätsspannungskurve der massiven Anode bei streifendem Austritt der Strahlung Abweichungen bei sehr hohen Spannungen von dem wirklichen Verlauf geben. Die Größe dieser Abweichungen kann aus Intensitätsmessungen an der dünnen Folie gewonnen werden.

Eine „dünne Folie" sei folgendermaßen charakterisiert: Aufprallende Kathodenelektronen können auf ihrem Wege durch die Folie nur eine Ionisation ausführen. Bei den verwendeten Aluminiumfolien von 8×10^{-5} cm Dicke war das oberhalb 15000 Volt der Fall. Für diese Dicke und für die Spannung von 15000 Volt ergibt sich nach der Thomsonschen Formel ein Geschwindigkeitsverlust von 1000 Volt.

Die Durchführung der Messungen mit der dünnen Aluminiumfolie als Anode war außerordentlich schwierig. Da nur mit einer Stromstärke von 50 Mikroamp. gearbeitet werden konnte, mußten die Belichtungszeiten für die einzelnen Linien bis über eine Stunde ausgedehnt werden. Jede Folie aber wies nach wenigen Betriebsstunden große Löcher auf und war dann nicht mehr brauchbar. Dies erforderte die Aufnahme zahlreicher Kontrollmarken. Ferner waren viele Folien den hohen Spannungen nicht gewachsen und rissen im Betrieb. Der größte Übelstand war aber der, daß die Folien trotz straffster Aufspannung unter dem Einfluß des Feldes sich doch noch mehr oder weniger spannten. Dadurch wurden die einzelnen Linienbilder auf der photographischen Platte ein wenig verschoben, was das Photometrieren sehr erschwerte. Ferner störte besonders unterhalb der Standardspannung das Verdampfen und Löcherigwerden der Folien sehr, infolge der in ihnen vernichteten größeren Energie. Unterhalb 9000 Volt zu arbeiten, war daher nicht mehr möglich.

Fig. 8 gibt die erhaltenen Resultate in Kurvenform. Zum Vergleich ist die Kurve, die für die massive Anode erhalten wurde, miteingezeichnet. Die erhaltenen Meßpunkte streuen ziemlich stark; der allgemeine Verlauf läßt sich aber sehr gut erkennen. Infolge der Streuung der Meßpunkte unterhalb der Standardspannung kann über den Kurvenverlauf an diesen

Stellen nichts im Vergleich zur Kurve der massiven Anode ausgesagt werden. Es ist nur sicher, daß die Kurve sehr nahe der der massiven Anode liegen muß. (Die gesamte Kurve muß unterhalb der der massiven Anode liegen und sich dieser für kleinere Spannungen mehr und mehr nähern; in der Nähe der Anregungsspannung müssen beide Kurven zusammenfallen.) Um eine Vergleichsmöglichkeit zu gewinnen, wurde daher willkürlich der Intensitätswert bei der Standardspannung gleich 1, gleich dem der massiven Anode gesetzt. Beide Kurven werden in Wirklichkeit an dieser Stelle ein wenig voneinander abweichen. Der wirkliche Verlauf der Kurve der dünnen Folie bei hohen Spannungen wird daher noch einige Prozente tiefer liegen. Es wurde auch versucht, durch direkte Vergleichsmessungen der Strahlung der dünnen Folie und der massiven

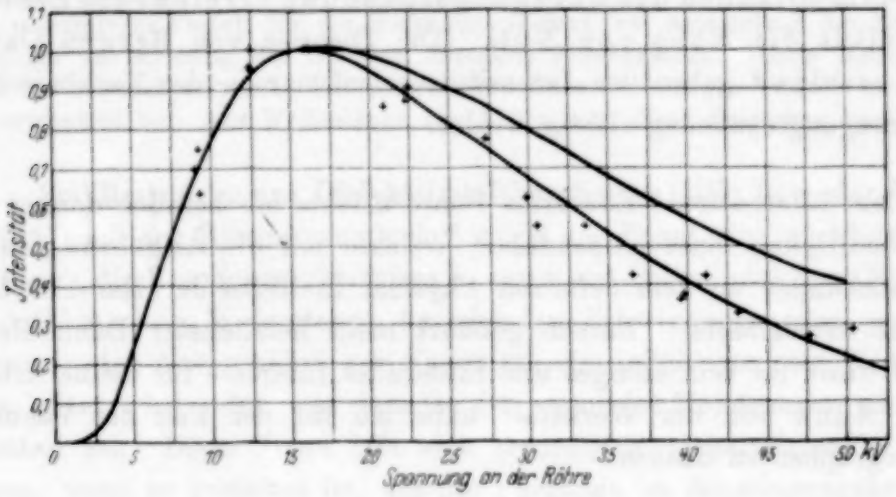


Fig. 8.

Anode bei der Standardspannung, die auf dieselbe Platte unter denselben Bedingungen aufgenommen wurden, eine Aussage über das Intensitätsverhältnis bei der Standardspannung zu gewinnen. Das war nicht möglich. Die dünne Folie gab etwa 20 % mehr Strahlung; dies dürfte daher rühren, daß die Oberfläche der massiven Anode rauher war, als die der Folie, und daher die Absorption der Strahlung im ersten Falle größer.

Die in der Fig. 8 gezeichnete Kurve der Folie zeigt, daß mit steigender Spannung die Kurven der massiven Anode und der Folie mehr und mehr auseinandergehen. Bei der höchsten Spannung von 50500 Volt ist die Intensität nur noch 45 % der Linienintensität der massiven Anode. Extrapoliert man diese Kurve für noch höhere Spannungen, so ergibt sich, daß die Linienintensität etwa für die 40fache Anregungsspannung dem Wert Null nahe kommt. Dieses Resultat stimmt mit dem für die

N- und *M*-Serie von Wolfram aus den Spektren der Stielstrahlung gefundenen überein.

Aus dem bis jetzt vorliegenden Material anderer Autoren und den hier mitgeteilten Messungen kann folgender Schluß gezogen werden:

Die Intensität der Röntgenspektrallinien bei direkter Erzeugung durch den Zusammenstoß eines primären Elektrons von der Voltgeschwindigkeit der Röhrenspannung mit einem Atom steigt in der Nähe der Anregungsspannung ungefähr mit dem Quadrat der Spannung $(V - V_0)$ an etwa bis zur doppelten Anregungsspannung; dann wird der Anstieg langsamer, erreicht ein Maximum (das bei Aluminium beim 11fachen der Anregungsspannung liegt) und nimmt dann langsam wieder ab. Bei etwa dem 40fachen der Anregungsspannung erreicht die Linienintensität die Nähe von Null. Die Theorien von Bergen Davis und Rosseland geben den Intensitätsverlauf nur in der Nachbarschaft der Anregungsspannung richtig wieder.

Dem International Education Board möchte ich herzlich danken für die Bewilligung eines Stipendiums, welches mir die Ausführung dieser Untersuchungen an dem Jefferson Physical Institute der Harvard Universität ermöglichte. Ferner gebührt mein herzlichster Dank Herrn Prof. Duane für sein stetiges und förderndes Interesse für meine Arbeit. Herrn Mann von der Werkstatt habe ich für den Bau des Vakuumspektrographen zu danken.

Frankfurt a. M., Juli 1928.

Über die Verwendbarkeit der Resonanzmethode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten.

Von **Heinrich Kniepkamp** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1928.)

Es wird der Einfluß eines induktionslosen Kapazitätsnebenschlusses auf die Einstellung der Strom- und Spannungsresonanz in einem Schwingungskreise untersucht. Während bei Resonanzeinstellung durch Kapazitätsänderung die Lage der Stromresonanz abhängig vom Kapazitätsnebenschluß ist, ist dies bei der Spannungsresonanz nicht der Fall, was durch Versuche bestätigt wird. Daraus ergibt sich ein prinzipieller Vorteil für die Spannungsmessung bei Anwendung der Resonanzmethode zur Messung der DK von leitenden Flüssigkeiten. Durch Messung der DK von schwach leitenden Rohrzucker- und Harnstofflösungen verschiedener Konzentration bei einer Wellenlänge von 530 m wird diese Folgerung bestätigt.

Bei Messungen von Dielektrizitätskonstanten (DK) leitender Flüssigkeiten nach der Resonanzmethode* spielt die Frage eine wichtige Rolle, wie sich die Resonanzverhältnisse in einem aus Selbstinduktion, Kapazität und Ohmschem Widerstande bestehenden Schwingungskreise gestalten, wenn in den Nebenschluß zur Kapazität ein induktionsloser Widerstand geschaltet wird, oder, was dasselbe ist, wenn der Kondensator nicht verlustfrei ist. Diese Frage läßt sich theoretisch verhältnismäßig einfach lösen, wenn es gestattet ist, auf die Vorgänge im Schwingungskreise die Gleichungen für quasistationäre Systeme anzuwenden. Trotzdem bestehen aber zwischen den Ergebnissen der Autoren, die die Aufgabe theoretisch behandelt haben**, zum Teil bedeutende Diskrepanzen. In Anbetracht dessen schien auch eine experimentelle Untersuchung der Frage von Wert zu sein.

Das Resultat einer solchen Untersuchung soll im folgenden mitgeteilt werden. Gleichzeitig soll auch eine Übersicht über die Wirkung eines Kapazitätsnebenschlusses für einige bei der Anwendung der Resonanzmethode besonders interessierende Fälle gegeben werden, und zwar durch

---

* P. Walden, H. Ulich, O. Werner, ZS. f. phys. Chem. **115**, 177, 1925; ebenda **116**, 261, 1925; Mizusiiima, Bull. Chem. Soc. Japan **1**, 1926.

** P. Walden, H. Ulich, O. Werner, l. c; R. T. Lattey, Phil. Mag. **41**, 329, 1921; M. Jezewski, ZS. f. Phys. **43**, 442, 1927; Benischke, Theor. Grundl. d. Elektrotechn. Berlin 1922.

Nebeneinanderstellung derjenigen aus den Maxwellschen Gleichungen zu errechnenden Endformeln, aus denen für jeden einzelnen Fall der Einfluß des Kapazitätsnebenschlusses hervorgeht.

Folgerungen aus der Theorie.

I. Einfluß des Kapazitätsnebenschlusses auf die Lage des Strommaximums.

In einem Schwingungskreise nach Fig. 1 wirke eine induzierte, sinusförmige EMK mit der Kreisfrequenz ω

$$E = E_0 \cdot \sin \omega t.$$

Dann besteht zwischen der Stromamplitude J und dem Scheitelwert der EMK E_0 die Beziehung

$$J = \frac{E_0}{\sqrt{\left(R + \frac{r}{1 + \omega^2 r^2 C^2}\right)^2 + \left(\omega L - \frac{r^2 \omega C}{1 + \omega^2 r^2 C^2}\right)^2}}. \qquad (1)$$

J hat ein Maximum, welches auf zweierlei Weise eingestellt werden kann, 1. durch Variation der Kapazität, 2. durch Variation der Selbstinduktion. Es fragt sich nun, wie das Hinzuschalten des Kapazitätsnebenschlusses die Einstellung des Strommaximums in beiden Fällen beeinflußt.

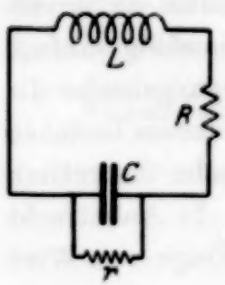


Fig. 1.

1. C variabel, L konstant. Zur Berechnung des zum Strommaximum gehörenden Kapazitätswertes folgt aus Gleichung (1) durch Differentiation zunächst:

$$\omega^2 = \frac{1}{L \cdot C_m}\left(1 + \frac{2R}{r} + \frac{L}{C_m \cdot r^2}\right), \qquad (2)$$

woraus durch Einführung der Resonanzbedingung für $r = \infty$: $\omega^2 = \frac{1}{L \cdot C_0}$ folgt

$$C_m = C_0\left(1 + \frac{L}{C_m r^2} + \frac{2R}{r}\right). \qquad (3)$$

Das Strommaximum tritt also im Falle eines endlichen Nebenschlusses r bei einer größeren Kapazität ein als im Falle eines unendlich großen Nebenschlusses, und zwar ist der Kapazitätsunterschied, wenn

wir noch in dem Korrektionsglied für $\frac{L}{C_m \cdot r^2}$ den nahezu gleichen Wert $\frac{L}{C_0 r^2}$ setzen,

$$C_m - C_0 = \frac{L}{r^2} + \frac{2R \cdot C_0}{r}. \tag{4}$$

Die Größe des Maximalstromes berechnet sich zu

$$J_m = \frac{E_0}{R + \frac{L}{C_m \cdot r}}.$$

2. L variabel, C konstant. Aus Gleichung (1) folgt für den zum Strommaximum gehörigen Selbstinduktionswert

$$\omega^2 = \frac{1}{L_m \cdot C}\left(1 - \frac{L_m}{C r^2}\right), \tag{5}$$

woraus mit Einführung der Resonanzbedingung $\omega^2 = \frac{1}{L_0 \cdot C}$ für den Fall $r = \infty$

$$L_m = L_0\left(1 - \frac{L_m}{C \cdot r^2}\right). \tag{6}$$

Das Strommaximum liegt also für endlichen Nebenschluß bei einem kleineren Selbstinduktionswert als für unendlich großen Nebenschluß, und zwar ist der Unterschied, wenn in dem Korrektionsglied für $\frac{L_m}{C r^2}$ der angenähert gleiche Wert $\frac{L_0}{C r^2}$ gesetzt wird,

$$L_m - L_0 = -\frac{L_0^2}{C r^2}.$$

Die Stromstärke hat im Maximum den Wert

$$J_m = \frac{E_0}{R + \frac{L_m}{C r^2}}.$$

II. Einfluß des Kapazitätsnebenschlusses auf die Lage des Maximums der Kondensatorspannung.

Zwischen der an den Enden des Kondensators herrschenden Spannung e und der EMK E_0 besteht die Beziehung

$$e = \frac{E_0}{\sqrt{C^2(\omega^2 R^2 + \omega^4 L^2) - 2\omega^2 L C + \left(\frac{R+r}{r}\right)^2 + \frac{\omega^2 L^2}{r^2}}}. \tag{7}$$

Die Einstellung des Maximums der Spannung e kann wieder 1. durch Variation der Kapazität und 2. durch Variation der Selbstinduktion erfolgen.

1. C variabel, L konstant. Aus Gleichung (7) folgt für die Berechnung der zum Spannungsmaximum gehörenden Kapazität C_m:

$$\omega^2 = \frac{1}{C_m L}\left(1 - \frac{R^2 . C_m}{L}\right),$$

oder durch Einsetzen der Beziehung $\omega^2 = \frac{1}{C_0 L}$

$$C_m = C_0\left(1 - \frac{C_m R^2}{L}\right). \tag{8}$$

Der Kapazitätsnebenschluß r hat also auf die Lage des Spannungsmaximums überhaupt keinen Einfluß. Ist noch $\frac{C_m R^2}{L} \ll 1$, wie bei den meisten praktischen Fällen, so ist

$$C_m - C_0 = 0.$$

C_m ist dann also auch gleich der Kapazität für das Strommaximum im Falle $r = \infty$.

Betrachtet man an Stelle der Kondensatorspannung e den durch den Nebenschluß r fließenden Strom, so erhält man natürlich für C_m denselben Ausdruck (8)*.

Der Maximalwert der Spannung e berechnet sich zu

$$e_m = \frac{E_0}{R + \frac{L}{C_m . r}} \sqrt{\frac{L}{C_m}}.$$

2. L variabel, C konstant. Für den zum Maximum der Kondensatorspannung gehörenden Selbstinduktionswert findet man aus Gleichung (7) mit Benutzung der Resonanzbedingung $\omega^2 = \frac{1}{L_0 . C}$ für $r = \infty$

$$L_m = L_0\left(1 - \frac{L_m}{C . r^2}\right). \tag{9}$$

Es ist dies derselbe Selbstinduktionswert, bei dem — wie auch selbstverständlich — das Maximum der Stromstärke bei endlichem r liegt

* D. Doborzynski, ZS. f. Hochfrequenztechn. **31**, 15, 1928.

[Gleichung (6)]. Für endlichen Nebenschluß r tritt also das Spannungsmaximum bei einem kleineren Selbstinduktionswert ein als für unendlich großen Nebenschluß, die Änderung der Resonanzselbstinduktion ist

$$L_m - L_0 = -\frac{L_0^2}{Cr^2}.$$

Die Größe der Maximalspannung ist

$$e_m = \frac{E_0}{R + \frac{L_m}{Cr^2}} \sqrt{\frac{L_m}{C}}.$$

Versuche.

Die experimentelle Untersuchung bezweckte zunächst, in einem Schwingungskreise nach Fig. 1 bei Kapazitätseinstellung die durch Gleichung (4) geforderte Veränderung der zum Strommaximum gehörigen Kapazität bei verschiedenen Nebenschlüssen r zu messen und die Unabhängigkeit der Lage des Spannungsmaximums vom Kapazitätsnebenschluß [Gleichung (8)] zu prüfen. Das Verhältnis L/C wurde dabei möglichst groß gewählt, damit die Korrektion für die Resonanzkapazität bei Strommessung meßbar wurde.

I. Strom- und Spannungsresonanz bei verschiedenen Kapazitätsnebenschlüssen.

Die Versuchsanordnung für diese Messungen war folgende: Ein Röhrensender, der eine Frequenz von 4000 Hertz lieferte, war induktiv gekoppelt mit einem Meßkreise entsprechend Fig. 1. Der Meßkreis hatte als Selbstinduktion eine Normalspule von 0,1 Henry, als Kapazität ein System von zwei parallel geschalteten Öldrehkondensatoren (insgesamt maximal 16000 cm), denen zur Feineinstellung noch ein Präzisionsluftdrehkondensator nach Giebe* (140 bis 380 $\mu\mu$F, 1 Skt. = 1,5 $\mu\mu$F, Ablesung auf 0,15 $\mu\mu$F genau) parallel geschaltet war. Die Kopplung zwischen Sende- und Meßkreis besorgte eine im Sendekreis liegende Spule mit wenig Windungen, die der Selbstinduktionsspule des Meßkreises genähert wurde. (Über die Größe des Kopplungskoeffizienten siehe unten.)

Die Strommessung wurde durch ein Vakuumthermokreuz vermittelt, dessen Thermostrom durch ein Zeigergalvanometer (Empf. $2 \cdot 10^{-7}$ Amp.) gemessen wurde. Zur Veränderung des Meßbereiches des Thermokreuzes

* E. Giebe, Handb. f. Phys. von Geiger und Scheel, XVI, 474 ff.

wurde diesem noch ein induktionsloser, veränderlicher Widerstand parallel geschaltet. — Die Kondensatorspannung wurde mit einem Fadenelektrometer in idiostatischer Schaltung (Faden mit einer der beiden Schneiden verbunden) gemessen. Als Kapazitätsnebenschluß diente ein bifilarer Rheostat mit maximal $11 \cdot 10^4$ Ohm.

Der Ohmsche Widerstand des Schwingungskreises wurde so bestimmt, daß durch Hinzuschalten eines bekannten, selbstinduktionsfreien Widerstandes der Resonanzstrom bei $r = \infty$ auf die Hälfte herabgesetzt wurde. Er betrug 32 Ohm bei einem Nebenschluß des Thermokreuzes von 4 Ohm.

Da Energie und Frequenz der Schwingung stark von der Heizung der Röhren des Senders abhängig sind, wurde die Heizstromstärke durch eine Kompensationsvorrichtung kontrolliert und konnte so genügend konstant gehalten werden. Der Sender wurde längere Zeit vor Beginn eines Versuches in Betrieb gesetzt.

Es wurden nun bei verschiedenen Nebenschlußwiderständen Strom- und Spannungsmaximum eingestellt und die dazugehörenden Kapazitätswerte miteinander verglichen. Die Resonanzkapazität wurde immer aus zwei Punkten der Resonanzkurve beiderseits des Kurvenmaximums mit gleicher Ordinate bestimmt. Diese Bestimmung birgt einen Fehler in sich, weil bei der Stromkurve die Mittelpunkte der zur Abszisse parallelen Sehnen gegen das Maximum nach größeren Kapazitätswerten hin verschoben sind*, was mit kleiner werdendem Nebenschluß r immer mehr in Erscheinung tritt. Um diesen Fehler soweit wie möglich zu reduzieren, muß man daher zur Maximumsbestimmung zwei dem Maximum möglichst nahe gelegene Kurvenpunkte benutzen.

Tabelle 1.

$L = 0{,}1$ Henry, $C_0 = 15{,}2 \cdot 10^{-9}$ Farad, $R = 32\ \Omega$.

r $\cdot 10^4\ \Omega$	C_J Skt.	C_e Skt.	$\Delta C = C_J - C_e$ $\mu\mu$F	$\Delta C_{\text{theor.}}$ $\mu\mu$F
∞	70	69	1,5	0
11	83	70	19	17
9	88	70	27	23
7	95	71	36	34

Das Resultat eines derartiges Versuches enthält Tab. 1, in der unter C_J und C_e die für das Strom- bzw. Spannungsmaximum gehörenden Ein-

* M. Jezewski, l. c.

stellungen des Präzisionsdrehkondensators (die übrige Kapazität blieb während des Versuches konstant) angegeben sind. Dem experimentell gefundenen Werte von $\Delta C = C_J - C_e$ ist jedesmal der berechnete gegenübergestellt.

Die Meßgenauigkeit schwankte bei diesen Versuchen zwischen etwa $\pm$ 1 Skt. (bei $r = \infty$) und $\pm$ 3 Skt. (bei $r = 7 \cdot 10^4$ Ohm). Für kleinere Werte von r als $7 \cdot 10^4$ Ohm war infolge der Verflachung der Resonanzkurven keine hinreichend genaue Einstellung mehr möglich. In Anbetracht dieser Meßgenauigkeit geht aus der Tabelle eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment hervor.

Von großer Wichtigkeit für solche Versuche ist die richtige Wahl der Kopplung zwischen Primär- und Sekundärkreis, worauf hier noch kurz eingegangen sei. Die durch das Parallelschalten des Nebenschlusses r bewirkte Dämpfungsvergrößerung des Resonanzkreises, die in bezug auf die Rückwirkung zum Sendekreis einer Verkleinerung der Kopplung gleichkommt, muß ohne merkbaren Einfluß auf die Frequenz des Sendekreises bleiben, was sich durch genügend lose Kopplung erreichen läßt. Für diese Versuche stellte sich durch besondere Messungen als mögliche obere Grenze für die Kopplungskoeffizienten k etwa 0,045 heraus, der Kopplungsbereich erstreckte sich dann zwischen 0,045 (bei $r = \infty$) und 0,005 (bei $r = 7 \cdot 10^4$ Ohm). Bei Veränderung des Kopplungskoeffizienten in diesen Grenzen war keine Rückwirkung auf den Sendekreis bemerkbar. In Kopplungsbereichen oberhalb von $k = 0{,}045$ war bei Kopplungsänderung eine Frequenzänderung festzustellen, und zwar derart, daß bei zunehmender Dämpfung des Meßkreises, d. h. bei Verkleinerung der Kopplung die Frequenz größer wurde, was durch einen dritten Resonanzkreis festgestellt wurde.

II. Messungen der DK von Rohrzucker- und Harnstofflösungen.

Aus der Theorie und dem mitgeteilten Versuchsergebnis läßt sich hinsichtlich der Anwendung der Resonanzmethode zur DK-Messung leitender Flüssigkeiten folgern, daß bei Einstellung auf Stromresonanz mittels Variation der Kapazität grundsätzlich zu kleine Werte der DK gemessen werden und der Fehler umso größer wird, je größer die Leitfähigkeit wird. Durch richtige Wahl des Größenverhältnisses zwischen Selbstinduktion und Kapazität des Meßkreises läßt sich [vgl. Gleichung (4)] die Korrektur unter Umständen so klein machen, daß sie unterhalb der Grenze der Meßgenauigkeit liegt. Dies ist z. B. der Fall bei den Messungen

von Walden, Uhlich und Werner, wie sich aus den von diesen Autoren angegebenen Versuchsdaten errechnen läßt und auch von ihnen experimentell nachgeprüft ist*. Bemerkenswert aber ist, daß die Einstellung des Maximums der Kondensatorspannung von diesem Fehler frei ist, weshalb diese Methode der ersteren prinzipiell vorzuziehen ist.

Um diese Folgerung zu bestätigen, wurden die DK von leitenden Flüssigkeiten nach der Resonanzmethode unter Benutzung der Strom- und Spannungsresonanz gemessen. Die Apparatur war bei diesen Messungen im wesentlichen dieselbe wie in dem vorher beschriebenen Versuch, nur wurde die Wellenlänge der Schwingung auf 530 m verkleinert, wobei als Voraussetzung angenommen wurde, daß bei dieser Frequenz der Schwingung noch die Vorgänge im Kreise als quasistationär zu betrachten sind.

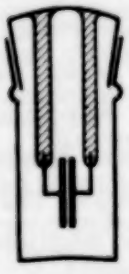


Fig. 2.

Der Meßkreis bestand aus einer Selbstinduktionsspule von $2{,}36 \cdot 10^{-4}$ Henry und dem Giebeschen Drehkondensator. Als Flüssigkeitskondensator wurde ein Plattenkondensator, dessen Form aus Fig. 2 hervorgeht, benutzt (Luftkapazität 1,2 $\mu\mu$F). Die Platten und Drahtzuführungen bestanden aus Platin, das Glasgefäß aus Jenaer Glas. Die in dem eingeschliffenen Stopfen des Gefäßes eingeschmolzenen Zuführungen zu den Platten endeten in zwei Quecksilbernäpfen, in die vom Meßkreis her zwei Eisendrähte eintauchten. Auf diese Weise war ein leichtes Ein- und Ausschalten des Flüssigkeitskondensators möglich.

Zur Spannungsmessung diente wieder wie bei dem vorhergehenden Versuche das Fadenelektrometer, als Stromindikator das Thermokreuz, dessen Thermostrom aber jetzt mit einem empfindlichen Saitengalvanometer gemessen wurde. Der Ohmsche Widerstand des Meßkreises betrug 17 Ohm bei einem Nebenschluß des Thermokreuzes von 6 Ohm (gemessen, wie beim vorigen Versuche, durch Hinzuschalten eines bekannten, induktionslosen Widerstandes). — In Anbetracht der verhältnismäßig kleinen Frequenz, bei der die Messungen ausgeführt werden sollten, kamen nur verhältnismäßig schlecht leitende Flüssigkeiten für die Versuche in Frage. Es wurden daher wässerige Rohrzucker- und Harnstofflösungen gewählt und deren DK bei verschiedenen Konzentrationen gemessen.

Rohrzucker.

Von den bisher vorliegenden Messungen der DK von wässerigen Rohrzuckerlösungen seien diejenigen von Fürth** (2. Drudesche Methode,

* P. Walden, H. Ulich, O. Werner, ZS. f. phys. Chem. **129**, 417, 1927.
** R. Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 63, 1923.

Wellenlänge 73 cm), Harrington* (Brückenmethode, Wellenlänge 500 m) und Walden und Werner** (Resonanzmethode, Wellenlänge 5 m) angeführt. Die Messungen von Harrington und Walden und Werner stimmen untereinander gut überein, die von Fürth weicht dagegen etwas ab. Sämtliche Forscher finden eine bedeutende Abnahme der DK mit steigender Konzentration.

Für die hier angestellten Messungen wurde reinste Saccharose von Kahlbaum ohne Umkristallisation benutzt. Als Lösungsmittel diente Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum (Leitfähigkeit etwa $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1}). Bei der Messung selber wurde die Temperatur durch ein Wasserbad bis auf etwa 2° C konstant gehalten, eine Beeinflussung der Messung durch Temperaturerhöhung der Flüssigkeit um diesen Betrag fand nicht statt.

Tabelle 2. (Rohrzucker.)

$T = 28^0$ C, $\varepsilon_0 = 77{,}1$, $L = 2{,}36 \cdot 10^{-4}$ H, $C_0 = 351\ \mu\mu$F, $R = 17\ \Omega$.

p	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$		$\Delta C = \frac{L}{r^2} + \frac{2R \cdot C_0}{r}$		r
g/100 cm^3	Spannungsmessung	Strommessung	beobachtet $\mu\mu$F	berechnet $\mu\mu$F	Ω
0	—	—	2,2	1,3	$18{,}8 \cdot 10^3$
10	0,968	0,905	9,1	7,2	$6{,}6 \cdot 10^3$
15	0,952	0,884	10,2	12,4	$4{,}9 \cdot 10^3$
20	0,938	0,839	13,5	16,2	$4{,}2 \cdot 10^3$

Tab. 2 und Fig. 3 zeigen das Resultat einer solchen Messung. In der Tabelle bedeuten:

ε_0 die DK des reinen Wassers (als bekannt angenommen); ε die DK der Lösung; p den Gehalt der Lösung in g/100 ccm; r den Ohmschen Widerstand des Flüssigkeitskondensators (gemessen unmittelbar im Anschluß an die betreffende DK-Messung); ΔC den Unterschied der Resonanzkapazität bei Strom- bzw. Spannungsmessung infolge der Leitfähigkeit der Substanz.

In der zweiten Spalte sind die Werte für $\varepsilon/\varepsilon_0$ die aus der Spannungsresonanzmessung, in der dritten Spalte diejenigen, die aus der Stromresonanzmessung ohne Korrektur erhalten wurden, angegeben. Die Figur zeigt die Abhängigkeit von $\varepsilon/\varepsilon_0$ von der Konzentration p der Lösung. Außerdem sind in der Figur die Meßergebnisse von Harrington, Walden und Werner und Fürth aufgetragen.

* E. A. Harrington, Phys. Rev. **8**, 581, 1916.

** P. Walden, O. Werner, ZS. f. phys. Chem. **129**, 405, 1927.

Der Versuch ergibt eine gute Übereinstimmung der durch die Spannungsresonanzmessung gefundenen Werte mit den von Harrington angegebenen. Dagegen liefert die Stromresonanzmessung ohne Korrektur völlig abweichende Werte, die DK wurde immer zu klein gemessen. Die Veränderungen ΔC der Resonanzkapazität bei Strommessung infolge der Leitfähigkeit der Substanz stehen, wie die Tabelle zeigt, in befriedigender

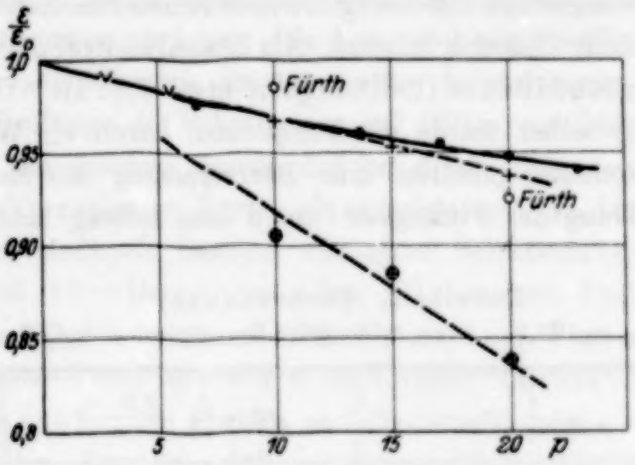


Fig. 3.
Ausgezogene Kurve: Messungen von Walden und Werner (vv) und von Harrington (···).
Gestrichelte Kurve: Eigene Messung: +++ Spannungsmessung. ⊕⊕⊕ Strommessung.

Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Werten. — Die Genauigkeit der Einstellung betrug bei diesen Versuchen etwa $^1/_2$ Skt., woraus sich für die DK-Messung ein Fehler von $\pm 0{,}5\%$ ergibt.

Harnstoff.

Von den Messungen anderer Autoren seien wieder diejenigen von Fürth*, Walden und Werner* und Harrington* aufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen ist weniger gut als bei Rohrzucker. Walden und Werner und Harrington finden eine geradlinige Zunahme der DK mit der Konzentration, Fürth dagegen zuerst Abnahme, dann nach Durchlaufen eines Minimums Zunahme der DK.

Zur Messung kam reinster Harnstoff von Kahlbaum ohne Umkristallisation; Lösungsmittel war wieder Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum.

Das Resultat einer Messung ist in Tab. 3 und Fig. 4 enthalten, in der auch die Werte der Messungen von Walden und Werner und

* l. c.

Tabelle 3. (Harnstoff.)

$T = 22^0$ C, $\varepsilon_0 = 80$, $L = 2{,}36 \cdot 10^{-4}$ H, $C_0 = 351\ \mu\mu$F, $R = 17\ \Omega$.

p	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$		$\Delta C = \frac{L}{r^2} + \frac{2R \cdot C_0}{r}$		r
	Spannungsmessung	Strommessung	beobachtet $\mu\mu$F	berechnet $\mu\mu$F	Ω
0	—	—	2,4	1,5	$17{,}1 \cdot 10^3$
5	1,030	0,955	11,4	10,2	$5{,}45 \cdot 10^3$
10	1,073	0,875	25,3	23,9	$3{,}4 \cdot 10^3$
15	1,099	0,750	43,9	40,1	$2{,}58 \cdot 10^3$

Harrington, die sich wegen der Gleichheit des untersuchten Konzentrationsbereiches besonders zum Vergleich eignet, aufgeführt sind.

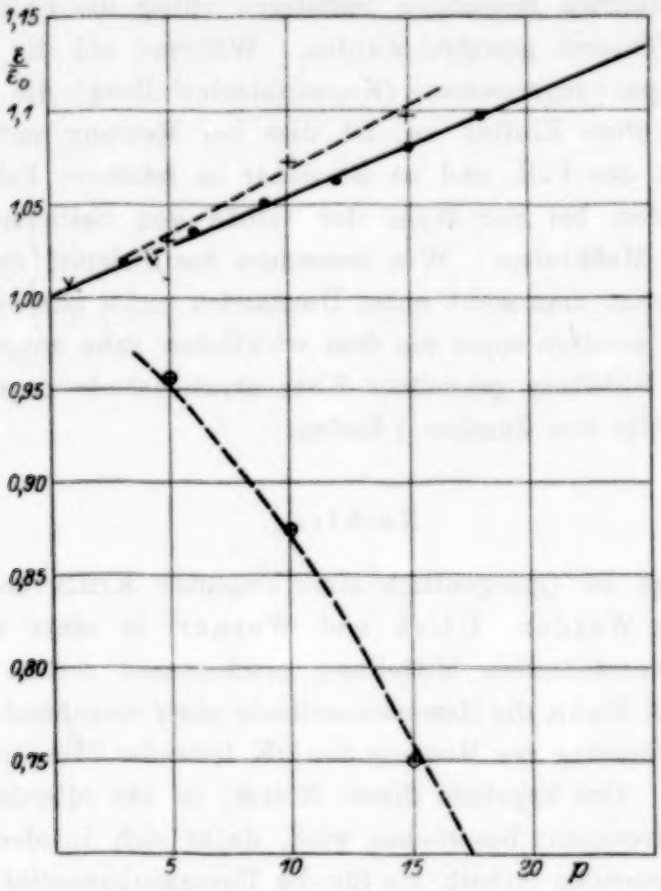


Fig. 4.
Ausgezogene Kurve: Messungen von Walden und Werner (vv) und von Harrington (···).
Gestrichelte Kurve: Eigene Messung: +++ Spannungsmessung. ⊕⊕⊕ Strommessung.

Aus der Fig. 4 geht eine deutliche Übereinstimmung der durch Spannungsresonanz gefundenen Werte mit denen von Harrington hervor. Es zeigt sich eine fast geradlinige Zunahme der DK mit steigender Konzentration. Dagegen wird mit Stromresonanzmessung wieder eine

zu kleine DK gemessen. Die durch die Leitfähigkeit der Lösungen hervorgerufenen Veränderungen der Resonanzkapazität bei Strommessung und die dadurch vorgetäuschte Erniedrigung der DK ist sogar so groß, daß eine Abnahme der DK mit steigender Konzentration gefunden wurde. Die experimentell gefundenen Korrekturgrößen ΔC stimmen einigermaßen befriedigend mit den berechneten überein. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die Formel (4) bei den größten Korrekturen nicht mehr hinreichend genau ist. Ohne die dort eingeführte Vernachlässigung ergibt sich z. B. für $p = 15$ ein $\Delta C_{\text{ber.}} = 38$. Der beobachtete Wert von ΔC übertrifft den berechneten um fast 16 %, ein Unterschied, der offenbar auf versteckte Fehlerquellen, die die Messung noch beeinflußten, hinweist.

Die angeführten Messungen bestätigen völlig die Folgerungen, die oben aus der Theorie gezogen wurden. Während auf die Messung der DK mit der Spannungsresonanz (Kapazitätseinstellung) die Leitfähigkeit der Substanz ohne Einfluß ist, ist dies bei Messung mit der Stromresonanz nicht der Fall, und es ist daher im letzteren Falle besondere Vorsicht geboten bei der Wahl der Größe von Selbstinduktion und Kapazität des Meßkreises. Wie besonders das Beispiel der Harnstofflösung zeigt, kann man sonst unter Umständen nicht nur einen falschen Wert der DK, sondern sogar ein dem wirklichen ganz entgegengesetztes Verhalten der Substanz gegenüber Konzentrationsänderungen (Abnahme der DK an Stelle von Zunahme) finden.

Nachtrag.

Neuerdings ist (gelegentlich einer erneuten Kritik an den Untersuchungen von Walden, Ulich und Werner) in einer während des Druckes der vorstehenden Mitteilung erschienenen Arbeit* auch von Hellmann und Zahn die Resonanzmethode einer eingehenden Kritik bezüglich ihrer Eignung zur Messung der DK leitender Flüssigkeiten unterzogen worden. Das Ergebnis dieser Kritik, in der allerdings nur der Fall der Stromresonanz besprochen wird, deckt sich insofern völlig mit dem der vorstehenden Arbeit, als für die Resonanzkapazität und -selbstinduktion dieselben Korrekturgrößen für den Fall eines endlichen Kapazitätsnebenschlusses gefunden werden, wie sie oben aus den Gleichungen (3) und (6) hervorgehen. Ferner weisen die Verfasser auf eine für die ihren Betrachtungen zugrunde liegende Versuchsanordnung

* H. Hellmann und H. Zahn, Ann. d. Phys. **86**, 687, 1928.

wichtige Fehlerquelle hin, die in einer zu engen Kopplung des als Stromindikator dienenden aperiodischen Detektorkreises an den Meßkreis besteht. Eür die oben mitgeteilte Versuchsanordnung, bei der als Stromindikator ein im Meßkreise selber liegendes Thermokreuz diente, existiert diese Fehlerquelle nicht.

Ich gestatte mir, Herrn Professor Dr. O. v. Baeyer für die Anregung zu dieser Untersuchung und viele fördernde Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

Berlin, Institut für Physik der Landw. Hochschule, Juli 1928.

Über das Funkenspektrum des Argons. II.

Von **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1928.)

Fortsetzung der Analyse des Argonfunkenspektrums. Das Argonfunkenspektrum wurde lichtstark in einer Geisslerröhre bei hohem Druck von etwa 2 cm erzeugt. Verschiedene neue Linien sind gefunden worden. Das in einer früheren Arbeit mitgeteilte Niveauschema mit den tiefsten Quartettermen ist durch weitere Dublett- und Quartetterme ergänzt. Von den 59 theoretisch zu erwartenden Niveaus $3p$, $3d$, $4s$, $4p$, $5s$, $4d$, ^3P sind 46 Niveaus identifiziert. Aus den Termwerten ergibt sich als Ionisationsspannung des Ar II-Spektrums 27,75 ± 0,05 Volt. Zwischen λ 5100 und λ 3100 sind 180 Linien klassifiziert.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der vor kurzem mitgeteilten Analyse* des Funkenspektrums des Argons (Ar II). Das Ergebnis dieser Analyse war der Nachweis der tiefsten Quartetterme. Für die in I mitgeteilte Analyse dienten die wertvollen Wellenlängenmessungen von Kayser. Wir haben uns mit einigen neuen Experimenten beschäftigt und das Spektrum in einer Geisslerröhre bei hohem Druck sehr lichtstark bekommen, so daß verschiedene neue Linien gefunden sind.

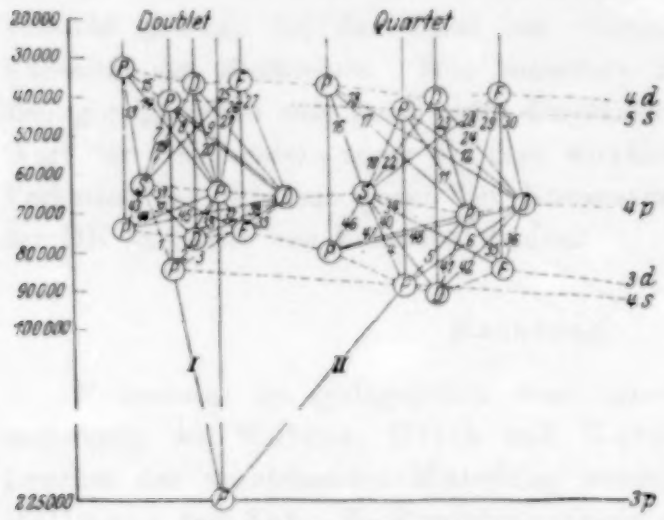


Fig. 1. Energieniveaus Ar II.

1. Wellenlängenmaterial. Zum großen Teil konnten die Kayserschen Messungen benutzt werden. Diese Werte sind durch Angabe von drei Dezimalen kenntlich gemacht. Eigene Messungen sind in zwei Dezimalen angegeben. Alle Intensitätsangaben sind nach Schätzung des Verfassers auf eigenen Aufnahmen mitgeteilt. Diese Aufnahmen sind mit der vom Verfasser benutzten Apparatur zur Darstellung des Neonfunkenspektrums** erhalten.

2. Niveauschema. Termtabelle. Die Fig. 1 stellt das Niveauschema des Ar II-Spektrums dar. Um die Übersicht zu erleichtern, sind die Feinstrukturen der Terme und die Interkombinationen nicht an-

* T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **48**, 61, 1928. Versl. Amsterdam **37**, März 1928.
** T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **44**, 157, 1927; **46**, 856, 1928.

Termtabelle Ar II (Grenze ^3P).

Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie	Nr.	Term	Termwerte	Termdifferenz	Theorie
1	$^2P_2$	224 758	1431	3 p	36	$^2P_1$	65 047,98	− 532,96	4 p
2	$^2P_1$	223 327			37	$^2P_2$	64 515,02		
3	$^4D_4$	92 427,28	153,98		38	$^4D_4$	41 079,08	121,80	
4	$^4D_3$	92 273,30	149,62		39	$^4D_3$	40 957,28	188,61	
5	$^4D_2$	92 123,68	107,03		40	$^4D_2$	40 768,67	206,29	
6	$^4D_1$	92 016,65			41	$^4D_1$	40 562,38		
7	$^2D_3$	↑			42	$^2D_3$	40 026,38?	131,65	
8	$^2D_2$				43	$^2D_2$	39 894,73?		
9	$^4F_5$				44	$^4F_5$	39 661,58	531,55	
10	$^4F_4$				45	$^4F_4$	39 130,03	449,59	
11	$^4F_3$			3 d	46	$^4F_3$	38 680,44	266,33	4 d
12	$^4F_2$	70 000—82 000			47	$^4F_2$	38 414,11		
13	$^4P_1$				48	$^4P_1$	38 583,18	− 299,00	
14	$^4P_2$				49	$^4P_2$	38 284,18	− 420,60	
15	$^4P_3$				50	$^4P_3$	37 863,58		
16	$^2F_4$				51	$^2F_4$	37 938,38	772,50	
17	$^2F_3$				52	$^2F_3$	37 165,88?		
18	$^2P_1$				53	$^2P_1$	34 819,88	− 658,00	
19	$^2P_2$	↓			54	$^2P_2$	34 161,88		
20	$^4P_3$	90 512,88	844,40		55	$^4P_3$	43 160,38	627,76	
21	$^4P_2$	89 668,48	515,70		56	$^4P_2$	42 532,62	729,14	
22	$^4P_1$	89 152,78		4 s	57	$^4P_1$	41 803,48		5 s
23	$^2P_2$	86 510,88	1014,74		58	$^2P_2$	41 664,18	824,00	
24	$^2P_1$	85 496,14			59	$^2P_1$	40 840,18		
25	$^4P_3$	69 711,13	307,75		60	$^4P_3$	↑		
26	$^4P_2$	69 403,38	357,30		61	$^4P_2$			
27	$^4P_1$	69 046,08			62	$^4P_1$			
28	$^4D_4$	67 520,58	439,36		63	$^4D_4$			
29	$^4D_3$	67 081,22	494,57		64	$^4D_3$			
30	$^4D_2$	66 586,65	260,32		65	$^4D_2$	30 000—35 000		
31	$^4D_1$	66 326,33		4 p	66	$^4D_1$			5 p
32	$^2D_3$	66 024,28	663,90		67	$^2D_3$			
33	$^2D_2$	65 360,38			68	$^2D_2$			
34	$^4S_2$	63 705,60			69	$^4S_2$			
35	$^2S_1$	63 665,08			70	$^2S_1$	↓		

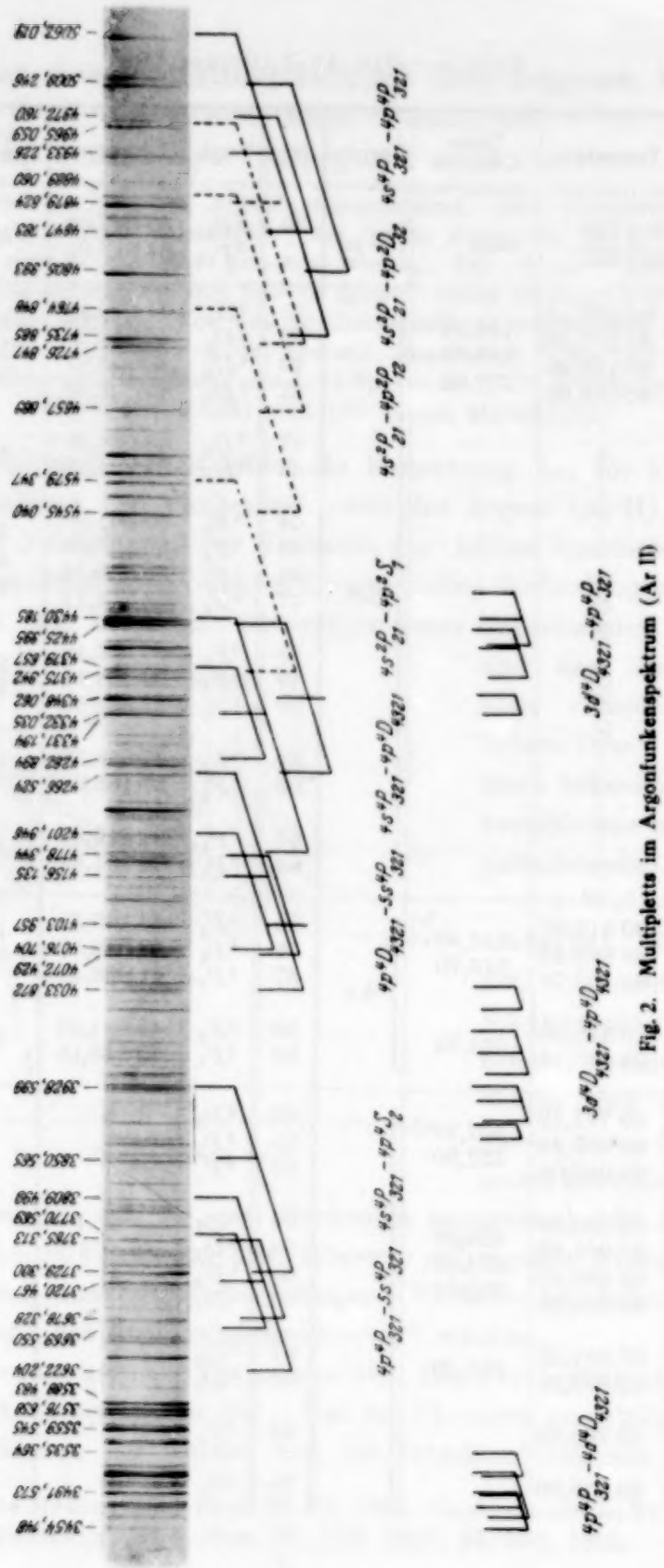


Fig. 2. Multipletts im Argonfunkenspektrum (Ar II)

gegeben. Jede Verbindungslinie stellt also ein Multiplett vor. Die Nummer des Multipletts ist in die Tabelle der klassifizierten Linien unter *M* eingetragen. Für das theoretische Termschema sei auf Arbeit I verwiesen. Man kann sagen, daß die bisher gefundenen Terme sich zwanglos in das theoretische Schema einordnen lassen und es bestätigen. Einige Abweichungen in Termlage, Intensitätsverhältnissen und Intervallverhältnissen sollen in einer späteren Abhandlung diskutiert werden, wo auch über die Klassifikation der Linien unter 3100 und die Terme mit Grenzen ^1D und ^1S berichtet wird.

Die Fig. 2 zeigt einen Teil des Ar II-Spektrums. Zur Orientierung sind einige Wellenlängen und einige Multipletts angegeben.

3. Termnormierung. Ionisationspotential. Zur absoluten Termnormierung ist die Serie $4s\,^4P_2$ und $5s\,^4P_2$ gewählt. Man muß die in Arbeit I gegebenen relativen Werte um 9487,12 verkleinern. Aus den Termwerten des Ar II-Spektrums ergibt sich als Ionisationsspannung $27{,}75 \pm 0{,}05$ Volt. Aus dem Grundzustand des neutralen Argonatoms braucht man, da das Ionisationspotential des Ar I-Atoms 15,69 Volt beträgt*, $15{,}69 + 27{,}75 = 43{,}44$ Volt. Dieser Wert ist in ziemlich guter Übereinstimmung mit der von Barton**, unter Benutzung der Methode von Smyth, gefundenen Ionisationsspannung von $45{,}3 \pm 1{,}5$ Volt.

4. Das Ar II-Spektrum im äußersten Ultraviolett. Dorgelo und Abbink*** haben das blaue Argonspektrum im äußersten Violett gemessen und einige Liniengruppen gefunden. Diese Autoren haben Kombinationen mit dem Grundniveau des Argonions vermutet. Es ist nun möglich, diese Liniengruppe zu identifizieren****. Man kann im äußersten Violett noch weitere Kombinationen mit dem Grundniveau $^2P_{21}$ erwarten†.

I.	730,91	136 816	$3p\,^2P_1 - 4s\,^2P_2$
	725,53	137 830	$3p\,^2P_1 - 4s\,^2P_1$
	723,35	138 246	$3p\,^2P_2 - 4s\,^2P_2$
	718,05	139 266	$3p\,^2P_2 - 4s\,^2P_1$
II.	740,23	135 093	$3p\,^2P_2 - 4s\,^4P_2$
III.	932,06	107 289	$3p\,^2P_1 - {}^2S_1\,(sp^6)$
	919,79	108 720	$3p\,^2P_2 - {}^2S_1\,(sp^6)$

* K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927.

** H. A. Barton, Phys. Rev. **25**, 469, 1925.

*** H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, ZS. f. Phys. **41**, 753, 1927.

**** J. S. Bowen, Phys. Rev. **31**, 497, 1928, hat aus anderen Gründen die I und III Gruppen auch so interpretiert.

† Prof. K. T. Compton hatte die Güte, mir das Manuskript einer bald in Phys. Rev. erscheinenden Abhandlung von K. T. Compton, J. C. Boyce und

5. Tabelle von klassifizierten Ar II-Linien.

Klassifizierte Ar II-Linien.

Int.	λ I. Å.	$\nu_{vac.}$	Kombination	M	Int.	λ I. Å.	$\nu_{vac.}$	Kombination	M
1	5287,00	18 909,0	$4s\,^3P_1-4p\,^4D_2$	—	3	4201,946	23 791,82	$4s\,^4P_1-4p\,^2D_2$	—
3	5145,395	19 429,45	$4s\,^2P_2-4p\,^4D_3$	—	4	4179,319	23 920,62	$4p\,^4D_3-5s\,^4P_3$	12
5	5062,019	19 749,47	$4s\,^4P_1-4p\,^4P_2$	5	3	4178,344	23 926,21	$4s\,^4P_3-4p\,^4D_2$	6
4	5017,151	19 926,08	$4s\,^4P_2-4p\,^4D_2$	—	1	4173,77	23 952,4	$4p\,^2P_2-4d\,^4D_1$	—
5	5009,246	19 957,53	$4s\,^4P_2-4p\,^4P_3$	5	6	4156,135	24 054,06	$4p\,^4D_2-5s\,^4P_2$	12
3	4972,16	20 106,4	$4s\,^4P_1-4p\,^4P_1$	5	1	4129,67	24 208,2	$4p\,^2P_1-5s\,^2P_1$	8
6	4965,059	20 135,14	$4s\,^2P_1-4p\,^2D_2$	3	4	4112,766	24 307,70	$4s\,^4P_2-4p\,^2D_2$	—
5	4933,226	20 265,07	$4s\,^4P_2-4p\,^4P_2$	5	10	4103,957	24 359,88	$4p\,^4D_4-5s\,^4P_3$	12
3	4889,06	20 448,1	$4s\,^2P_1-4p\,^2P_1$	2				$4p\,^2D_3-5s\,^2P_2$	9
8	4879,824	20 436,83	$4s\,^2P_2-4p\,^2D_3$	3	5	4082,385	24 488,59	$4p\,^2P_2-4d\,^2D_3$	20
2	4866,00	20 545,0	$4p\,^4S_2-5s\,^4P_3$	10				$4s\,^4P_3-4p\,^2D_3$	—
6	4847,783	20 622,25	$4s\,^4P_2-4p\,^4P_1$	5	2	4077,057	24 520,59	$5s\,^2P_1-4p\,^2D_2$	9
9	4805,993	20 801,56	$4s\,^4P_3-4p\,^4P_3$	5	6	4076,704	24 522,72	$4p\,^4D_1-5s\,^4P_1$	12
5	4764,848	20 981,18	$4s\,^2P_1-4p\,^2P_2$	2	4	4072,429	24 548,18	$4p\,^4D_3-5s\,^4P_2$	12
7	4735,885	21 109,49	$4s\,^4P_3-4p\,^4P_2$	5	1	4065,25	24 591,8	$4p\,^2D_2-4d\,^4D_2$	—
6	4726,847	21 149,85	$4s\,^2P_2-4p\,^2D_2$	3	4	4038,816	24 752,76	$3d\,^4D_3-4p\,^4D_4$	42
4	4721,66	21 173,1	$4p\,^4S_2-5s\,^4P_2$	10	5	4033,872	24 783,10	$4p\,^4D_2-5s\,^4P_1$	12
6	4657,889	21 462,96	$4s\,^2P_2-4p\,^2P_1$	2	1	4031,47	24 797,8	$4p\,^2D_2-4d\,^4D_1$	—
1	4588,00	21 789,7	$4p\,^4S_2-4s\,^2P_1$	—	8	4013,852	24 906,71	$3d\,^4D_4-4p\,^4D_4$	42
6	4579,347	21 831,08	$4s\,^2P_1-4p\,^2S_1$	1	1	4011,377	24 922,08	$4p\,^4D_2-5s\,^2P_2$	—
1	4564,50	21 902,1	$4p\,^4S_2-5s\,^4P_1$	10	1	3994,885	25 025,16	$4p\,^4S_2-4d\,^4F_3$	28
2	4547,79	21 982,5	$4p\,^2P_2-5s\,^4P_2$	—	5	3992,046	25 042,75	$3d\,^4D_2-4p\,^4D_3$	42
7	4545,040	21 995,86	$4s\,^2P_2-4p\,^2P_2$	2	2	3988,228	25 066,73	$4p\,^2D_3-4d\,^4D_3$	—
5	4502,941	22 201,51	$4p\,^2D_2-5s\,^4P_3$	—	6	3979,391	25 122,39	$4p\,^4S_2-4d\,^4P_1$	16
2	4535,57	22 041,7	$4p\,^4S_2-5s\,^2P_2$	—	3	3974,709	25 151,98	$4s\,^4P_3-4p\,^2D_2$	—
4	4460,512	22 412,69	$3d\,^4D_2-4p\,^4P_3$	41	3	3974,496	25 153,33	$4s\,^4P_2-4p\,^2P_2$	—
5	4431,002	22 561,95	$3d\,^4D_3-4p\,^4P_3$	41				$4p\,^2P_1-4d\,^2D_2$	20
7	4430,185	22 566,11	$4s\,^4P_1-4p\,^4D_2$	6	5	3968 346	25 192,32	$3d\,^4D_3-4p\,^4D_3$	42
10	4425,995	22 587,23	$4s\,^4P_2-4p\,^4D_3$	6	2	3958,379	25 255,75	$4p\,^2D_3-4d\,^4D_2$	—
4	4420,943	22 613,14	$3d\,^4D_1-4p\,^4P_2$	41	3	3952,742	25 291,76	$4p\,^4S_2-4d\,^4F_2$	28
7	4400,986	22 715,81	$3d\,^4D_4-4s\,^4P_3$	41	6	3946,140	25 334,07	$4p\,^2D_2-4d\,^2D_3$	21
6	4400,101	22 720,39	$3d\,^4D_2-4s\,^4P_2$	41	4	3944,259	25 346,16	$3d\,^4D_4-4p\,^4D_3$	42
2	4383,730	22 805,24	$4s\,^2P_2-4p\,^4S_2$	—	6	3932,567	25 421,51	$4p\,^4S_2-4d\,^4P_2$	16
8	4379,657	22 826,44	$4s\,^4P_1-4p\,^4D_1$	6	3	3931,232	25 430,14	$3d\,^4D_1-4p\,^4D_2$	42
			$4p\,^2S_1-5s\,^2P_1$	7	10	3928,599	25 447,20	$4s\,^4P_1-4p\,^4S_2$	4
5	4375,942	22 845,82	$4s\,^2P_2-4p\,^2S_1$	1	5	3925,753	25 465,65	$4p\,^2D_2-4d\,^2D_2$	21
2	4375,031	22 850,68	$4p\,^2P_2-5s\,^2P_2$	8	4	3914,781	22 537,01	$3d\,^4D_2-4p\,^4D_2$	42
5	4371,334	22 869,90	$3d\,^4D_3-4p\,^4P_2$	41	2	3911,571	25 557,96	$4p\,^4D_1-4d\,^4D_2$	24
1	4358,48	22 937,3	$4p\,^4S_2-4d\,^4D_2$	22	3	3900,613	25 629,76	$4p\,^4D_2-4d\,^4D_3$	24
5	4352,198	22 970,46	$3d\,^4D_1-4p\,^4P_1$	41	4	3891,978	25 686,62	$3d\,^4D_3-4p\,^4D_2$	42
10	4348,062	22 992,30	$4s\,^4P_3-4p\,^4D_4$	6	3	3891,400	25 690,44	$3d\,^4D_1-4p\,^4D_1$	42
5	4332,035	23 077,37	$3d\,^4D_2-4s\,^4P_1$	41	3	3880,281	25 764,04	$4p\,^4D_1-4d\,^4D_1$	24
7	4331,194	23 081,85	$4s\,^4P_2-4p\,^4D_2$	6	4	3875,256	25 797,49	$3d\,^4D_2-4p\,^4D_1$	42
1	4319,67	23 143,4	$4p\,^4S_2-4d\,^4D_1$	22	3	3872,176	25 817,98	$4p\,^4D_2-4d\,^4D_2$	24
5	4282,894	23 342,16	$4s\,^4P_2-4p\,^4D_1$	6	8	3868,568	25 842,06	$4p\,^4S_2-4d\,^4P_3$	16
4	4275,167	23 384,35	$4p\,^2P_1-5s\,^2P_2$	8	9	3850,565	25 962,88	$4s\,^4P_2-4p\,^4S_2$	4
3	4267,49	23 426,4	$4d\,^4D_2-5s\,^4P_3$	12	3	3845,385	25 997,86	$4p\,^2D_3-4d\,^2D_3$	21
6	4266,524	23 431,71	$4s\,^4P_3-4p\,^4D_3$	6				$4s\,^4P_3-4p\,^2P_2$	—
2	4255,57	23 492,0	$4p\,^1D_3-5s\,^4P_2$	—	3	3844,771	26 002,00	$4p\,^4D_3-4d\,^4D_4$	24
5	4228,150	23 644,37	$4s\,^4P_2-4p\,^2D_3$	—	4	3841,559	26 023,74	$4p\,^4D_2-4d\,^4D_1$	24
6	4222,679	23 675,00	$4p\,^2P_2-5s\,^2P_1$	8	3	3830,435	26 099,31	$3d\,^4D_2-4p\,^2D_2$	—
5	4218,683	23 697,43	$4p\,^2D_2-5s\,^2P_2$	9	5	3826,826	26 123,93	$4p\,^4D_3-4d\,^4D_3$	24

Int.	λ I. Å.	$\nu_{vac.}$	Kombination	M	Int.	λ I. Å.	$\nu_{vac.}$	Kombination	M
3	3825,715	26 131,52	$4p\,^2D_3-4d\,^2D_3$	21	3	3521,281	28 390,66	$4p\,^4D_4-4d\,^4F_4$	30
5	3809,499	26 242,74	$4p\,^4P_2-5s\,^4P_3$	11	4	3520,041	28 400,66	$4p\,^4D_3-4d\,^4F_3$	30
3	3808,596	26 248,97	$3d\,^4D_3-4p\,^2D_3$	—	1	3517,929	28 417,71	$3d\,^4D_2-4p\,^4S_2$	40
4	3799,446	26 312,18	$4p\,^4D_3-4d\,^4D_2$	24	8	3514,426	28 446,04	$4p\,^4P_2-4d\,^4D_3$	23
3	3786,386	26 402,93	$3d\,^4D_4-4p\,^2D_3$	—	3	3509,811	28 483,44	$4p\,^4P_1-4d\,^4D_1$	23
7	3780,868	26 441,47	$4p\,^4D_4-4d\,^4D_4$	24	1	3499,665	28 566,02	$3d\,^4D_3-4p\,^4S_2$	40
4	3770,569	26 513,69	$4p\,^4P_1-5s\,^4P_2$	11	9	3491,573	28 632,22	$4p\,^4P_3-4d\,^4D_4$	23
6	3765,313	26 550,70	$4p\,^4P_3-5s\,^4P_3$	11	5	3491,290	28 634,54	$4p\,^4P_2-4d\,^4D_2$	23
5	3763,565	26 563,03	$4p\,^4D_4-4d\,^4D_3$	24	8	3480,486	28 723,43	$4p\,^4D_2-4d\,^4P_3$	18
3	3750,278	26 657,14	$3d\,^4D_1-4p\,^2D_2$	—	6	3476,776	28 754,07	$4p\,^4P_3-4d\,^4D_3$	23
2	3746,985	26 680,57	$4p\,^2D_2-4d\,^4F_3$	—	4	3466,383	28 840,29	$4p\,^4P_2-4d\,^4D_1$	23
1	3735,392	26 763,37	$3d\,^4D_2-4p\,^2D_2$	—				$4p\,^4D_4-4d\,^4F_3$	30
10	3729,300	26 807,09	$4s\,^4P_3-4p\,^4S_2$	4	5	3454,148	28 942,44	$4p\,^4P_3-4d\,^4D_2$	23
3	3720,467	26 870,73	$4p\,^4P_2-5s\,^4P_2$	11	3	3430,400	29 142,79	$4p\,^4D_3-4d\,^2F_4$	—
3	3717,217	26 894,22	$4p\,^2D_3-4d\,^4F_4$	—	2	3421,671	29 217,14	$4p\,^4D_3-4d\,^4P_3$	18
1	3714,594	26 913,22	$3d\,^4D_3-4p\,^2D_2$	—	3	3388,566	29 502,57	$4p\,^2S_1-4d\,^2P_2$	13
2	3710,017	26 946,41	$4p\,^2D_2-4d\,^4F_2$	—	1	3379,424	29 582,07	$4p\,^4D_4-4d\,^2F_4$	—
3	3678,328	27 178,54	$4p\,^4P_3-5s\,^4P_2$	11	1	3370,937	29 656,85	$4p\,^4D_4-4d\,^4P_3$	18
1	3669,550	27 243,56	$4p\,^4P_1-5s\,^4P_1$	11	2	3366,618	29 694,90	$4p\,^2P_2-4d\,^2P_1$	14
3	3656,120	27 343,64	$4p\,^2D_3-4d\,^4F_3$	—	2	3307,228	30 228,31	$4p\,^2P_1-4d\,^2P_1$	14
3	3650,991	27 382,05	$4p\,^4P_1-5s\,^2P_2$	—	5	3293,628	30 353,05	$4p\,^2P_2-4d\,^2P_2$	14
4	3622,204	27 599,69	$4p\,^4P_2-5s\,^4P_1$	11	3	3281,727	30 463,01	$4p\,^4P_1-4d\,^4P_1$	17
1	3603,97	27 739,3	$4s\,^4P_2-5s\,^2P_2$	—	2	3273,336	30 541,09	$4p\,^2D_2-4d\,^2P_1$	15
1	3603,53	27 742,7	$4p\,^2D_3-4d\,^2P_2$	15	4	3263,582	30 632,37	$4p\,^4P_1-4d\,^4F_2$	29
10	3588,483	27 859,00	$4p\,^4D_4-4d\,^4F_5$	30	5	3249,842	30 761,88	$4p\,^4P_1-4d\,^4P_2$	17
7	3582,397	27 906,23	$4p\,^4D_2-4d\,^4F_3$	30	5	3243,705	30 820,08	$4p\,^4P_2-4d\,^4P_1$	17
6	3581,652	27 912,14	$4p\,^4D_1-4d\,^4F_2$	30	1	3236,682	30 886,94	$4p\,^2P_1-4d\,^2P_2$	14
10	3576,658	27 951.11	$4p\,^4D_3-4d\,^4F_4$	30	1	3226,035	30 988,94	$4p\,^4P_2-4d\,^4F_2$	29
2	3565,071	28 041,95	$4p\,^4D_1-4d\,^4P_2$	18	1	3212,597	31 118,50	$4p\,^4P_2-4d\,^4P_2$	17
1	3564,436	28 046,94	$4p\,^4P_1-5s\,^2P_2$	—	3	3204,339	31 198,70	$4p\,^2D_2-4d\,^2P_2$	14
5	3559,545	28 085,49	$4p\,^2D_3-4d\,^2F_4$	27	2	3194,270	31 297,04	$4p\,^4F_3-4d\,^4F_2$	29
5	3548,530	28 172,66	$4p\,^4D_2-4d\,^4F_2$	30	4	3181,044	31 427,16	$4p\,^4P_3-4d\,^4P_2$	17
8	3545,642	28 195,59	$4p\,^2D_2-4d\,^2F_3$	27	5	3169,682	31 539,81	$4p\,^4P_2-4d\,^4P_3$	17
5	3535,364	28 277,57	$4p\,^4P_1-4d\,^4D_2$	23	6	3139,026	31 847,82	$4p\,^4P_3-4d\,^4P_3$	17

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. P. Zeeman für die Anregung zu dieser Arbeit und für seinen wertvollen Rat während der Untersuchung herzlichst danken.

Physik. Institut „Physica“ der Universität Amsterdam, Juli 1928.

H. N. Russell über das Ar II-Spektrum im äußersten Ultraviolett zu senden. Verschiedene neue Linien im äußersten Violett sind von diesen Autoren klassifiziert worden und verschiedene 3 *d*-Terme und Terme mit den Grenzen ^1D und ^1S entdeckt. Für die weitere Analyse der Linien im äußersten Ultraviolett sei auf diese Abhandlung verwiesen.

Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II).

Von C. J. Bakker, T. L. de Bruin und P. Zeeman in Amsterdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1928.)

Der Zeemaneffekt von 110 Ar II-Linien ist untersucht. Die von einem von uns (de Bruin) gegebene Analyse ist an dem Zeemaneffekt geprüft. Es folgt aus dem Zeemaneffekt, daß im Spektrum des ionisierten Argons normale und anomale Kopplungen auftreten; in den höheren Energieniveaus ist die Kopplung anomal. Für einige Termgruppen ist der „g-Summensatz" geprüft.

1. Einleitung.

Es war wichtig, den Zeemaneffekt* des Argonfunkenspektrums zur Prüfung der von einem von uns** gegebenen Analyse zu untersuchen. Die Untersuchung hatte auch deswegen hohes Interesse, weil in diesem Spektrum auf Grund theoretischer Betrachtungen Abweichungen der bekannten Landéschen Aufspaltungsfaktoren zu erwarten sind. Nach der Bohrschen Theorie hat der Atomrumpf des Ar II vier $3p$-Elektronen. Dies würde nach Landé Anlaß zu anomalen g-Werten geben. Bestimmte Gruppen von g-Werten müssen aber nach den theoretischen Betrachtungen von Heisenberg, Pauli und Landé konstante „g-Summen" haben, welche man vorher berechnen kann.

2. Experimentelles.

Gitteraufstellung. Bei der Untersuchung des Zeemaneffekts wurde eine stigmatische Gitteraufstellung benutzt, die eine Kombination eines Konkavgitters mit einem Hohlspiegel ist, welch letzterer die von dem Spalt ausgehenden Strahlen parallel auf das Gitter sendet***. Es

---

* Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums ist sehr wenig untersucht. Lüttig (Diss. Halle a. S. 1911; Ann. d. Phys. **38**, 69, 1912) hat von nur einigen Linien des sichtbaren Spektrums den Zeemaneffekt studiert.

** T. L. de Bruin, Versl. Amsterdam **37**, 340, März 1928; ZS. f. Phys. **48**, 61, 1928; **51**, 108, 1928.

*** C. Runge und F. Paschen, Wied. Ann. **61**, 641, 1897. Von P. Zeeman wurde diese Anordnung seit 1900 bei vielen Versuchen verwendet. W. F. Meggers und Keivin Burns, Sc. Pap. Bur. of Stand. **18**, Nr. 441, 1922.

wurde über ein Gebiet von 30 cm zu beiden Seiten des Gitternormales photographiert. Die Aufnahmen sind fast ausnahmslos in der zweiten Ordnung gemacht worden; die Dispersion beträgt dort ungefähr 2,4 Å/mm. Es konnte also mit einer Einstellung ein Gebiet von $300 \cdot 2{,}4$ Å $= 720$ Å aufgenommen werden, so daß wir für das Spektralgebiet zwischen 2700 und 5300 Å vier Einstellungen brauchten. Das benutzte 5 Inch breite Gitter hat 14438 Striche/Inch (ursprünglich war die Breite 6 Inch, jedoch gab ein Streifen von einem Inch auf einer Seite des Gitters Anlaß zu Störungen und wurde deshalb während der Aufnahmen abgedeckt). Für das Auflösen von sehr engen magnetischen Aufspaltungen ist es notwendig, daß die Temperatur des Gitters bis auf wenigstens 0,05° während der völligen Dauer einer Exposition konstant bleibt. In dem großen Parterresaal des Instituts ist speziell zu diesem Zweck eine automatische Regulierung der Temperatur konstruiert*; die Temperatur des Gitters wird fortwährend kontrolliert und kann in dieser Weise bis auf 0,01° konstant gehalten werden.

Das Magnetfeld. Ein großer Laboratoriumsmagnet mit Wasserkühlung nach Weiss, von der Maschinenfabrik Oerlikon (Zürich) geliefert, gab das Magnetfeld. Die Stromstärke beträgt 100 Amp., und bei dem verwendeten Polabstand ist das Feld ungefähr 41 000 Gauß. Die Kühlung ist höchst wirksam, so daß das Feld während einer Exposition in vorzüglicher Weise konstant zu halten ist.

Die Lichtquelle. Es wurde eine Gasentladung ohne Geisslerrohr benutzt. Das Argongas wurde in ein kupfernes Lampengehäuse nach Back** gebracht, das sich zwischen den Magnetpolen befindet und mit Quarzfenstern versehen ist. Die Gasentladung geht parallel den Kraftlinien vor sich zwischen zwei kreisförmigen, flachen Pt-Elektroden, die gerade die runde Endfläche der Magnetpole bedecken können. Die Pt-Elektroden sind von den Polen durch Glimmerplättchen isoliert. Konische Elektrodenhalter, für unseren Zweck aus Ebonit verfertigt und luftdicht durch die kupferne Wand eingeführt, tragen an ihren Enden die Pt-Elektroden und die Glimmerplättchen. Ohne Magnetfeld verbreitet sich die Leuchterscheinung über den ganzen „Vakuumraum“;

---

* Vgl. auch E. Gehrcke, Handb. d. Phys. Optik, Band II, 1. Hälfte, 2. Teil: P. Zeeman und T. L. de Bruin, Magnetische Zerlegung der Spektrallinien, S. 605.

** E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur.

mit Magnetfeld und bei passendem Gasdruck (2 bis 3 cm für das Argon) zieht die Entladung sich auf den zentralen Teil des Feldes zusammen und erreicht da eine große Lichtstärke.

Zum Betrieb der Lichtquelle wird hochgespannter Wechselstrom benutzt, ohne Kondensator oder Funkenstrecke im sekundären Stromkreis. Primär ist die Belastung $^1/_2$ kW. Die sekundäre Stromstärke beträgt 25 mA.

Die Expositionszeiten variierten zwischen 4 und 6 Stunden.

Feldbestimmung. Die Stärke des magnetischen Feldes kann mittels des Zeemaneffekts von Spektrallinien bestimmt werden, deren Zerlegungsbild keine Asymmetrien zeigen darf und genau bekannt ist. Zusammen mit dem Spektralbereich, der photographiert wurde, benutzten wir den Zeemaneffekt des bekannten Zn-Tripletts 4811, 4722 und 4680 oder des Ag-Grunddubletts 3383 und 3281.

Wenn keine dieser Linien in das zu untersuchende Spektralgebiet fiel, konnten für die Feldbestimmung mit Erfolg die genau bekannten und gemessenen Zeemaneffekte von Ar II-Linien benutzt werden, weil die untersuchten Spektralgebiete immer etwas übereinandergriffen.

3. Normale und anomale g-Werte.

Man kann nach der Landéschen Theorie* den Zeemaneffekt einer klassifizierten Spektrallinie berechnen. Jeder der zwei kombinierenden Terme wird im Magnetfeld aufgespalten in $2j + 1$ magnetische Niveaus ($j =$ die innere Quantenzahl des Terms) mit den magnetischen Quantenzahlen $m = j, j - 1, \ldots, -j$. Die Energieänderung des Niveaus ist bestimmt durch den Ausdruck $\Delta E = h \Delta \nu$, wo $\Delta \nu = m g o$ ist ($o = \frac{e}{m} \frac{H}{4 \pi c}$ ist die Einheit, in welcher die Zeemanaufspaltung gemessen wird). g ist der Landésche Aufspaltungsfaktor, und dieser ist aus den Quantenzahlen eines Terms zu berechnen:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}.$$

Hier bezeichnet j die innere Quantenzahl, s die Rotations-Quantenzahl, l die azimutale Quantenzahl.

---

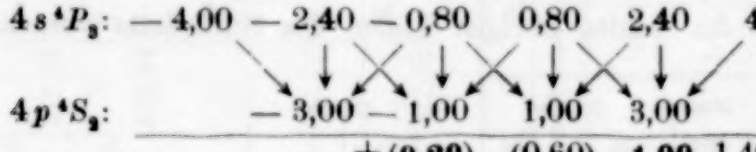
* E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur.

Beispiel: Ar II $\lambda = 3729{,}300$; $4s\,{}^4P_3 - 4p\,{}^4S_2$.

$4s\,{}^4P_3$: $j = {}^5/_2$; $s = {}^3/_2$; $l = 1$; $g = 1{,}60$; $2j + 1 = 6$ magnetische Niveaus mit $m = -{}^5/_2, -{}^3/_2, -{}^1/_2, {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2$;

$4p\,{}^4S_2$: $j = {}^3/_2$; $s = {}^3/_2$; $l = 0$; $g = 2{,}00$; $2j + 1 = 4$ magnetische Niveaus mit $m = -{}^3/_2, -{}^1/_2, {}^1/_2, {}^3/_2$.

Die Niveaus mit $\Delta m = 0$ und $\Delta m = \pm 1$ kombinieren ($\Delta m = 0$, π-Komponente, $\Delta m = \pm 1$ σ-Komponente). Die berechneten Frequenzänderungen sind also:



	±(**0,20**)	(0,60)	**1,00**	1,40	1,80	2,20
Beobachtet ist:	±(**0,20**)	(0,60)	**1,00**	1,40	1,80	2,20

Es zeigt sich aber, daß in vielen Fällen der in dieser Weise berechnete Zeemaneffekt nicht mit der Erfahrung übereinstimmt. Man nimmt an, daß, falls die Landésche g-Formel gilt, die Kopplung der Quantenvektoren normal ist (Russell-Saunders Kopplung), symbolisiert durch:

$$[\{(s_1 s_2 \ldots)\ (l_1 l_2 \ldots)\}\ H] = (s\,l)\,H = j\,H.$$

Bei anomaler Kopplung treten anomale g-Werte auf*.

Beispiel: Multiplett 2. Ar II $\lambda = 4657{,}889$; $4s\,{}^2P_2 - 4p\,{}^2P_1$. Nach Landé berechnet man mit den normalen g-Werten $g\,{}^2P_2 = 1{,}33$ und $g\,{}^2P_1 = 0{,}67$ den Zeemaneffekt

1,67 1,00 **(0,33)** **(0,33)** 1,00 **1,67**.

Beobachtet ist aber:

1,52 1,14 **(0,19⁵)** **(0,19⁵)** 1,17⁵ **1,52⁵**,

hiermit kann man nun die g-Werte $g_1 = g\,4s\,{}^2P_2$ und $g_2 = g\,4p\,{}^2P_1$ berechnen.

$4s\,{}^2P_2$: $-{}^3/_2 g,\ -{}^1/_2 g,\ {}^1/_2 g,\ {}^3/_2 g,$

$4p\,{}^2P_1$: $-{}^1/_2 g_2\ \ {}^1/_2 g_2$

$\pm\,[{}^1/_2 (g_1 - g_2)]\ \ {}^1/_2 (g_1 + g_2)\ \ {}^3/_2 g_1 - {}^1/_2 g_2$.

* S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **35**, 618, 1926; S. Goudsmit und E. Back, ZS. f. Phys. **40**, 530, 1926.

Hieraus folgt: $^1/_2(g_1 - g_2) = 0{,}19^5$ und $^3/_2 g_1 - {}^1/_2 g_2 = 1{,}52^5$; also: $g_1 = 1{,}33$ und $g_2 = 0{,}94$. Der g-Wert des Terms $4p\,{}^2P_1$ ist also anomal.

Der beobachtete Zeemaneffekt der Linie $\lambda = 4764{,}848$; $4s\,{}^2P_1 - 4p\,{}^2P_2$ ist:

1,51 0,92 **(0,28)** **(0,28)** 0,99 **1,54**.

In gleicher Weise berechnet man hier: $g\,4s\,{}^2P_1 = 0{,}67$ und $g\,4p\,{}^2P_2 = 1{,}23$. Nach der g-Formel würde man 0,67 und 1,33 erwarten.

Wir sind jetzt imstande, mit Hilfe der gefundenen g-Werte den Zeemaneffekt der beiden übrigen Linien des Multipletts vorauszusagen.

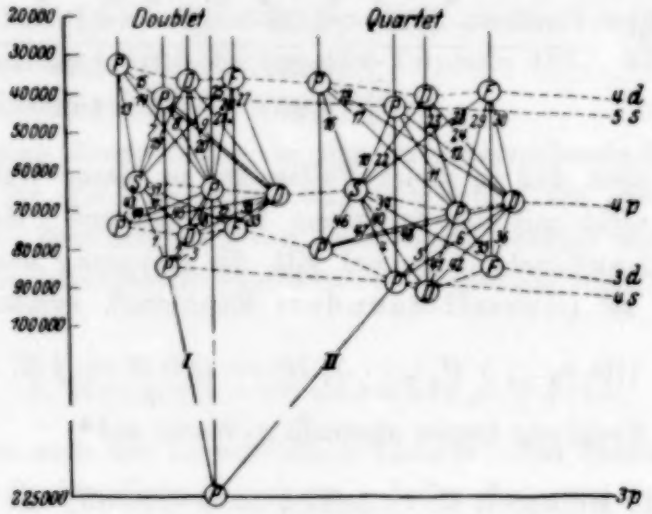


Fig. 1. Energieniveaus Ar II.

Wir erwarten zum Beispiel mit obenstehendem g-Werte für die Linie $\lambda = 4545{,}040$; $4s\,{}^2P_2 - 4p\,{}^2P_2$ den Zeemaneffekt:

(0,05) **(0,15)** 1,18 **1,28** 1,38.

Beobachtet ist: **(0,16)** **1,28**.

Mit normaler Kopplung erwartet man, wenn die g-Formel gilt, für den Zeemaneffekt dieser letzten Linie ein scharfes Triplett: (0,00) 1,33.

Die abweichenden g-Werte ($g_{\text{beob.}}$) in den folgenden Tabellen* wurden in ähnlicher Weise wie oben erhalten.

---

* Die Nummern der Multipletts korrespondieren mit den Nummern in der Figur der Energieniveaus.

4. Der Zeemaneffekt der Ar II-Linien.

Multipletts 5, 6 und 4.

$4p$ \ $4s$	$^4P_1$	515,70	$^4P_2$	844,40	$^4P_3$
5. $^4P_1$	**8.** 4972,16		**6.** 4847,783		—
357,30	20106,4	515,85	20622,25		
$^4P_2$	**5.** 5062,019		**5.** 4933,226		**7.** 4735,885
307,78	19749,47	515,60	20265,07	844,42	21109,49
$^4P_3$	—		**6.** 5009,246		**9.** 4805,993
			19957,53	844,03	20801,56

$4p$ \ $4s$	$^4P_1$	515 70	$^4P_2$	844,40	$^4P_3$
6. $^4D_1$	**8.** 4379,657		**5.** 4282,894		—
260,31	22826,44	515,72	23342,16		
$^4D_2$	**7.** 4730,185		**7.** 431,194		**8.** 4178,344
494,40	22566,11	515,74	23081,85	844,36	23926,21
$^4D_3$	—		**9.** 4425,995		**6.** 4266,524
439,40			22587,23	844,38	23431,71
$^4D_4$	—		—		**10.** 4348,062
					22992,30
4. $^4S_2$	**6.** 3928,599		**9.** 3850,565		**10.** 3729,300
	25447,20	515,68	25962,88	844,21	26807,09

λ	Termkombination $x-y$	Zeemaneffekt		g_x theor.	g_x beob.	g_y theor.	g_y beob.	Bemerkungen
5. 5062,019	$4s\,^4P_1-4p\,^4P_2$	L^*	**(0,47) 1,27** 2,20	2,67		1,73		Diese drei Linien fallen in ein noch nicht untersuchtes Gebiet. Die qualitativen Ergebnisse Lüttigs stimmen mit der Klassifikation.
		beob.	. . . . .					
5009,246	$4s\,^4P_2-4p\,^4P_3$	L	**(0,07)** (0,20) **1,40** 1,53 1,67 1,80	1,73		1,60		
		w. g.	. . . . .					
4972,16	$4s\,^4P_1-4p\,^4P_1$	L	(0,00) 2,67	2,67		2,67		
		w. g.	. . . . .					
4933,226	$4s\,^4P_2-4p\,^4P_2$	L	(0,00) 1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	Scharfes Triplett.
		w. g.	(0,00) 1,73					
4847,783	$4s\,^4P_2-4p\,^4P_1$	L	**(0,47) 1,27** 2,20	1,73	1,73	2,67	2,67	Schwaches Quartett.
		beob.	**(0,46) 1,27**					

	λ	Termkombination $z-y$		Zeemaneffekt	g_x theor.	g_x beob.	g_y theor.	g_y beob.	Bemerkungen
	4805,993	$4s\,^4P_3-4p\,^4P_3$	L	(0,00) 1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	Scharfes Triplett.
			beob.	(0,00) 1,60					
	4735,885	$4s\,^4P_3-4p\,^4P_2$	L	**(0,07)** (0,20) **1,40** 1,53 1,67 1,80	1,60	1,60	1,73	1,73	Unscharfes Triplett.
			beob.	**(0,00)** **1,48**					
6.	4430,185	$4s\,^4P_1-4p\,^4D_2$	L	**0,47** **(0,73)** 1,93	2,67	2,67	1,20	1,20	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 8.
			beob.	**(0,46)** **(0,74)** 1,93					
	4425,995	$4s\,^4P_2-4p\,^4D_3$	L	**(0,18)** (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,91	1,73	1,73	1,37	1,33	Komponente 0,67 verbreitert. Vgl. Photogramm 16.
			beob.	**(0,20)** **0,67** 1,13 1,52 —					
			ber.	**(0,20)** (0,60) **0,78** 1,13 1,53 1,93					
	4379,675	$4s\,^4P_1-4p\,^4D_1$	L	(1,33) 1,33	2,67	2,67	0,00	0,00	Scharfes Dublett. Vgl. Photogramm 10.
			beob.	(1,33) 1,33					
	4348,062	$4s\,^4P_3-4p\,^4D_4$	L	**(0,09)** (0,26) (0,43) **1,00** 1,17 1,34 1,51 1,69 1,86	1,60	1,60	1,43	1,43	„Pseudotriplett". Mittelkomponente verbreitert; in d. beiden anderen breiten Komponenten Intensitätsabfall deutlich nach außen. Vgl. Photogramm 12.
			beob.	**(0,00)** **1,09**					
	4331,194	$4s\,^4P_2-4p\,^4D_2$	L	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00	1,73	1,73	1,20	1,20	Mit 4332,035 ($3d\,^4D_2-4p\,^4P_1$) zum Teil vermischt.
			beob.	(0,28) **0,83** **1,47** 2,00					
	4282,894	$4s\,^4P_2-4p\,^4D_1$	L	**(0,87)** 0,87 **2,60**	1,73	1,73	0,00	0,00	Schwaches, aber scharf. Triplett.
			beob.	**(0,86)** 0,86 **2,58**					
	4266,524	$4s\,^4P_3-4p\,^4D_3$	L	(0,11) (0,34) **(0,57)** 1,03 1,26 **1,49** 1,71 1,94	1,60	1,60	1,37	1,33	σ-Komponenten verbreitert.
			beob.	**(0,66)** **1,47**					
			ber.	(0,13[5]) (0,40[5]) **(0,67[5])** 0,92[5] 1,19[5] **1,46[5]** 1,73[5] 2,00[5]					
4.	3928,599	$4s\,^4P_1-4p\,^4S_2$	L	**(0,33)** **1,66** 2,33	2,67	2,67	2,00	2,00	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 15.
			beob.	**(0,33)** **1,66** 2,32					
	3850,565	$4s\,^4P_2-4p\,^4S_2$	L	(0,13) **(0,40)** 1,60 **1,87** 2,13	1,73	1,73	2,00	2,00	Fällt in die CN-Bande 1883, deshalb sind die Komponenten nicht genau meßbar.
			beob.	**(0,38[5])**					
	3729,300	$4s\,^4P_3-4p\,^4S_2$	L	**(0,20)** (0,60) **1,00** 1,40 1,80 2,20	1,60	1,60	2,00	2,00	Vollständig aufgelöst in 12 Komponenten. Vgl. Photogramm 9.
			beob.	**(0,20)** (0,60) **1,00** 1,40 1,80 2,20					

* L ist der nach der Landéschen g-Formel berechnete Zeemaneffekt, beob. der beobachtete Zeemaneffekt, ber. der mit den anomalen g-Werten berechnete Zeemaneffekt.

Multipletts 3, 2 und 1.

$4p$ \ $4s$	$^2P_2$	1014,74	$^2P_1$
3. $^2D_3$	**8.** 4879,824		—
	20486,83		
663,02			
$^2D_2$	**6.** 4726,847		**6.** 4965,059
	21149,85	1014,71	20135,14
2. $^2P_1$	**6.** 4657,889		**3.** 4889,06
	21462,96	1014,86	20448,1
532,90			
$^2P_2$	**7.** 4545,040		**5.** 4764,848
	21995,86	1014,60	20981,18
1. $^2S_1$	**5.** 4375,942		**6.** 4579,347
	22845,82	1014,74	21831,08

λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt						g_x		g_y		Bemerkungen
									theor.	beob.	theor.	beob.	
		L	**(0,07)**	0,73	**0,87**								
3. 4965,059	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2D_2$	beob.	**(0,00)**		**1,02**				0,67	0,67	0,80	0,90	**Schwaches Triplett. Mittelkomponente verbreitert.**
		ber.	**(0,11⁵)**	0,78⁵	1,01⁵								
		L	**(0,07)**	(0,20)	**1,00**	1,13	1,27	1,40					
4879,824	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2D_3$	beob.	**(0,00)**			**1,14**			1,33	1,33	1,20	1,24	**Unscharfes Triplett.**
		ber.	**(0,05)**	(0,13⁵)	**1,10⁵**	1,19⁵	1,28⁵	1,37⁵					

λ	Termkombination $x-y$		Zeemaneffekt	g_x theor.	g_x beob.	g_y theor.	g_y beob.	Bemerkungen
4726,847	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2D_2$	L	(0,27) 0,53 **(0,80)** **1,07** 1,60	1,33	1,33	0,80	0,90	Scharfes Oktett. Vgl. Photogramm 2.
		beob.	(0,24) **(0,65)** **1,12** 1,54					
		ber.	(0,22) **(0,65)** 0,69 **1,12** 1,54					
2. 4889,06	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2P_1$	L	(0,00) 0,67	0,67	0,67	0,67	0,94	Schwaches Quartett.
		beob.	(0,17) 0,83					
		ber.	(0,15) 0,81					
4764,848	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2P_2$	L	**1,67** 1,00 **(0,33)** **(0,33)** 1,00 **1,67**	0,67	0,67	1,33	1,23	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 1.
		beob.	**1,51** 0,92 **(0,28)** **(0,28)** 0,99 **1,54**					
		ber.	**1,51** 0,95 **(0,28)** **(0,28)** 0,95 **1,51**					
4657,889	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2P_1$	L	**1,67** 1,00 **(0,33)** **(0,33)** 1,00 **1,67**	1,33	1,33	0,67	0,94	Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 3.
		beob.	**1,52** 1,14 **(0,19⁵)** **(0,19⁵)** 1,17⁵ **1,52⁵**					
		ber.	**1,52⁵** 1,13⁵ **(0,19⁵)** **(0,19⁵)** 1,13⁵ **1,52⁵**					
4545,040	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2P_2$	L	(0,00) 1,33	1,33	1,33	1,33	1,23	Vgl. Photogramm 6.
		beob.	**(0,16)** **1,28**					
		ber.	(0,05) **(0,15)** 1,18 **1,28** 1,38					
1. 4579,347	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2S_1$	L	(0,67) 1,33	0,67	0,67	2,00	1,68	Vgl. Photogramm 5.
		beob.	(0,50⁵) 1,17					
		ber.	(0,50⁵) 1,17⁵					
4375,942	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2S_1$	L	1,67 **1,00** **(0,33)** **(0,33)** **1,00** 1,67	1,33	1,33	2,00	1,68	Komponente 1,51 schwach.
		beob.	1,51 **1,15** **(0,17)** **(0,17)** **1,12** 1,51					
		ber.	1,51 **1,15** **(0,17)** **(0,17)** **1,15** 1,51					

Multipletts 11, 12 und 10.

5s / 4p	$^4P_1$	729,50	$^4P_2$	627,90	$^4P_3$
11. $^4P_1$	**1.** 3 669,550 27 243,56	729,87	**4.** 3 770,569 26 513,69		—
357,30					
$^4P_2$	**4.** 3 622,204 27 599,69	728,96	**3.** 3 720,467 26 870,73	627,99	**5.** 3 809,499 26 242,74
307,78					
$^4P_3$	—		**3.** 3 678,328 27 178,54	627,84	**6.** 3 765,313 26 550,70
12. $^4D_1$	**6.** 4 076,704 24 522,72	730,96	**3.** 4 201,946 23 791,76		—
260,31					
$^4D_2$	**5.** 4 033,872 24 783,10	729,04	**6.** 4 156,135 24 054,06	627,66	**3.** 4 267,49 23 426,4
494,40					
$^4D_3$	—		**4.** 4 072,429 24 548,48	627,91	**4.** 4 179,329 23 920,57
439,40					
$^4D_4$	—		—		**10.** 4 103,957 24 359,88
10. $^4S_2$	**1.** 4 564,50 21 902,1	729,0	**3.** 4 721,66 21 173,1	628,1	**2.** 4 866,00 20 545,0

	λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x theor.	g_x beob.	g_y theor	g_y beob.	Bemerkungen
12.	4156,135	$4p\,^4D_2 - 5s\,^4P_2$	L beob. ber.	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00 **(0,63)** (0,21^5) **(0,64)** 0,38^5 **1,41**^{5} 1,84	1,20	1,20	1,73	1,63	Unscharfes, schwaches Dublett.
	4076,704	$4p\,^4D_1 - 5s\,^4P_1$	L beob. ber.	(1,33) 1,33 (1,24^5) 1,24^5 (1,26^5) 1,26^5	0,00	0,00	2,67	2,53	Mit 4077,057 ($4p\,^2D_2 - 5s\,^2P_1$) zum Teil vermischt. Nur eine Komponente ist meßbar, bezogen auf die Fe-Linie 4076,642. Die Messung ist deshalb nicht sehr genau.
	4033,872	$4p\,^4D_2 - 5s\,^4P_1$	L beob. ber.	**0,47** **(0,73)** 1,93 **0,61** **0,53**^{5} **(0,66**^{5}) 1,86^5	1,20	1,20	2,67	2,53	Unscharfes Dublett.
11.	3809,499	$4p\,^4P_2 - 5s\,^4P_3$	L beob.	**(0,07)** (0,20) **1,40** 1,53 1,67 1,80 **(0,00)** **1,47**	1,73	1,73	1,60	1,60	„Pseudotriplett", unscharf.
	3770,569	$4p\,^4P_1 - 5s\,^4P_2$	L beob. ber.	**(0,47)** **1,27** 2,20 **(0,51**^{5}) **1,09** — **(0,51**^{5}) **1,11** 2,14^5	2,67	2,67	1,73	1,63	Scharfes Quartett, die Komponente 0,51^5 ist sehr genau meßbar.
	3765,313	$4p\,^4P_3 - 5s\,^4P_3$	L beob.	(0,00) 1,60 (0,00) 1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	Scharfes Triplett.
	3720,467	$4p\,^4P_2 - 5s\,^4P_2$	L beob. ber.	(0,00) 1,73 **0,16**^{5} **1,70** (0,05) **(0,15**^{5}) 1,58 **1,68** 1,78^5	1,73	1,73	1,73	1,63	Schwaches, sehr unscharfes Quartett.
	3678,328	$4p\,^4P_3 - 5s\,^4P_2$	L beob. ber.	**(0,07)** (0,20) **1,40** 1,53 1,67 1,80 **(0,00)** **1,57** **(0,01**^{5}) (0,04^5) **1,55**^{5} 1,58^5 1,61^5 1,64^5	1,60	1,60	1,73	1,63	„Pseudotriplett", unscharf
	3622,204	$4p\,^4P_2 - 5s\,^4P_1$	L beob. ber.	**(0,47)** **1,27** 2,20 **(0,42)** **1,34** **(0,40)** **1,33**^{5} 2,12^5	1,73	1,73	2,67	2,53	Sehr schwaches Quartett.

Multipletts 9, 8 und 7.

$4p$ \ $5s$	$^2P_2$	824,00	$^2P_1$
9. $^2D_3$	**10.** 4 103,957 24 359,88		—
663,02			
$^2D_2$	**5.** 4 218,683 23 697,43	823,16	**2.** 4 077,057 24 520,59

$4p$ \ $5s$	$^2P_2$	824,00	$^2P_1$
8. $^2P_1$	**4.** 4 275,167 23 384,36	823,9	**1.** 4 129,67 24 208,2
532,90			
$^2P_2$	**2.** 4 375,031 22 850,68	824,32	**6.** 4 222,679 23 675,00
7. $^2S_1$	(4 543,68) (22 002,44)	824,00	**8.** 4 379,657 22 826,44

λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x theor.	g_x beob.	g_y theor	g_y beob.	Bemerkungen
9. 4218,683	$4p\,^2D_2 - 5s\,^2P_2$	L	(0,27) 0,53 **(0,80) 1,07** 1,60	0,80	0,90	1,33	1,43	Unscharfes Dublett. Intensitätsabfall deutlich nach innen.
		beob.	**(0,79)**					
		ber.	$(0{,}26^5)$ $0{,}63^5$ $(\mathbf{0{,}79^5})$ $\mathbf{1{,}16^5}$ $1{,}69^5$					
4103,957	$4p\,^2D_3 - 5s\,^2P_2$	L	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40	1,20	1,24	1,33	1,43	„Pseudotriplett". Koinzidenz mit 4103,957 ($4p\,^4D_4 - 5s\,^4P_3$).
		beob.	**(0,00) 0,97**					
		ber.	$\mathbf{(0{,}09^5)}$ $(0{,}28^5)$ $\mathbf{0{,}95^5}$ $1{,}14^5$ $1{,}33^5$ $1{,}52^5$					
4077,057	$4p\,^2D_2 - 5s\,^2P_1$	L	**(0,07)** 0,73 **0,87**	0,80	0,90	0,67	0,81	Mit 4076,704 ($4p\,^4D_1 - 5s\,^4P_1$) zum Teil vermengt.
		beob.	**(0,00) 0,94**					
		ber.	$\mathbf{(0{,}04^5)}$ $0{,}85^5$ $\mathbf{0{,}94^5}$					
8. 4275,167	$4p\,^2P_1 - 5s\,^2P_2$	L	**(0,33)** 1,00 **1,67**	0,67	0,94	1,33	1,43	Scharfes Quartett.
		beob.	$\mathbf{(0{,}24^5)}$ **1,68**					
		ber.	$\mathbf{(0{,}24^5)}$ $1{,}18^5$ **1,68**					
4222,679	$4p\,^2P_2 - 5s\,^2P_1$	L	**(0,33)** 1,00 **1,67**	1,33	1,23	0,67	0,81	Scharfes Sextett.
		beob.	**(0,21)** 1,03 **1,45**					
		ber.	**(0,21)** 1,02 $\mathbf{1{,}44^5}$					
7. 4379,657	$4p\,^2S_1 - 5s\,^2P_1$	L	(0,67) 1,33	2,00	1,68	0,67	0,81	Koinzidenz mit dem starken Dublett 4379,657 ($4s\,^4P_1 - 4p\,^4D_1$). Vgl. Photogramm 10. Es ist ein Abstand 1,65 gemessen, der vielleicht der Abstand ist von $-0{,}43^5$ bis $+1{,}24^5$ der berechneten Aufspaltung.
		beob.						
		ber.	$(0{,}43^5)$ $1{,}24^5$					

Multipletts 41, 42 und 40.

$3d$ / $4p$	$^4D_1$	107,00	$^4D_2$	149,53	$^4D_3$	153,90	$^4D_4$
41. $^4P_1$	**5.** 4352,198 22970,46	106,91	**5.** 4332,035 23077,37		—		—
357,30							
$^4P_2$	**4.** 4420,943 22613,14	107,25	**6.** 4400,101 22720,39	149,51	**5.** 4371,334 22869,90		—
307,78							
$^4P_3$	—		**4.** 4460,512 22412,69	149,26	**5.** 4431,002 22561,95	153,86	**7.** 4400,986 22715,81
42. $^4D_1$	**3.** 3891,400 25690,44	107,05	**4.** 3875,256 25797,49		—		—
260,31							
$^4D_2$	**3.** 3931,232 25430,14	106,87	**4.** 3914,781 25537,01	149,61	**3.** 3891,978 25686,62		—
494,40							
$^4D_3$	—		**4.** 3992,046 25042,75	149,57	**5.** 3968,346 25192,32	153,84	**4.** 3944,259 25346,16
439,47							
$^4D_4$	—		—		**4.** 4038,816 24752,76	153,95	**8.** 4013,852 24906,71
40. $^4S_2$	(3531,18) (28311,05)	106,66	**1.** 3517,929 28417,71	148,31	**1.** 3499,665 28566,02		—

	λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x theor.	g_x beob.	g_y theor.	g_y beob.	Bemerkungen
41.	4431,002	$3d\,^4D_3$ $-4p\,^4P_3$	*L* beob.	(0,11) (0,34) **(0,57)** 1,03 1,26 **1,49** 1,71 1,94 **(0,53)** —	1,37	1,38	1,60	1,60	Z. T. vermischt mit 4331,194 ($4s\,^4P_2 - 4p\,^4D_1$), Komponenten 0,53 schwach, die σ-Komponenten sind m. d. Mikroprojektionsapp. schw. beob., aber nicht meßbar.
			ber.	(0,11) (0,33) **(0,55)** 1,05 1,27 **1,49** 1,71 1,93					
	4400,986	$3d\,^4D_4$ $-4p\,^4P_3$	*L* beob.	**(0,09)** (0,26) (0,43) **1,00** 1,17 1,34 1,51 1,69 1,86 **(0,00)** **1,08**	1,43	1,43	1,60	1,60	„Pseudotriplett". Mittelkompon. verbreitert, in d. beiden anderen breit. Komponenten Intensitätsabfall deutlich nach außen.
	4400,101	$3d\,^4D_2$ $-4p\,^4P_2$	*L* beob.	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00 **0,83** **1,49**	1,20	1,20	1,73	1,73	Schwach, zum Teil vermischt mit 4400,986 ($3d\,^4D_4 - 4p\,^4P_3$).
	4371,334	$3d\,^4D_3$ $-4p\,^4P_2$	*L* beob.	**(0,18)** (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,91 **(0,18)** (0,55) **0,86**	1,37	1,38	1,73	1,73	Zum Teil vermischt mit 4370,758.
			ber.	**(0,18)** (0,57) **0,85** 1,20 1,56 1,91					
	4352,198	$3d\,^4D_1$ $-4p\,^4P_1$	*L* beob.	(1,33) 1,33 (1,32) 1,32	0,00	0,00	2,67	2,67	Scharfes Dublett. Vgl. Photogramm 11.
	4332,035	$3d\,^4D_2$ $-4p\,^4P_1$	*L* beob.	**0,47** **(0,73)** 1,93 **0,47**	1,20	1,20	2,67	2,67	Zum Teil vermischt mit 4331,194 ($4s\,^4P_2 - 4p\,^4D_1$), deshalb nicht genau meßbar.
42.	4013,852	$3d\,^4D_4$ $-4p\,^4D_4$	*L* beob.	(0,00) 1,43 (0,00) 1,44	1,43	1,43	1,43	1,43	Scharfes Triplett.
	3968,346	$3d\,^4D_3$ $-4p\,^4D_3$	*L* beob.	(0,00) 1,37 **(0,00)** **1,36**	1,37	1,38	1,37	1,33	Alle Komponenten unscharf.
			ber.	(0,02^5) (0,07^5) **(0,12^5)** 1,25^5 1,30^5 **1,35^5** 1,40^5 1,45^5					
	3944,259	$3d\,^4D_4$ $-4p\,^4D_3$	*L* beob.	**(0,02)** (0,09) (0,14) 1,29 1,34 1,40 1,46 1,51 **1,57** **1,47** **(0,00)** **1,57**	1,43	1,43	1,37	1,33	Stark asymmetrisches Triplett, unscharf.
			ber.	**(0,04^5)** (0,14^5) (0,24^5) 1,18^5 1,28^5 1,37^5 1,47^5 1,57^5 **1,67^5**					

Die folgenden im allgemeinen schwachen Linien des Spektrums sind Kombinationen mit den höheren $4d$-Termen. Die Aufspaltungen dieser Linien sind deshalb nicht so gut aufgelöst, so daß die g-Werte dieser Niveaus nicht bestimmt werden können.

Multipletts 23, 24, 30, 18 und 16.

	λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	Bemerkungen
24.	3826,826	$4p\,^4D_3$ — $4d\,^4D_3$	L	(0,00) 1,37	Unscharfes Triplett.
			beob.	(0,00) 1,44	
	3780,868	$4p\,^4D_4$ — $4d\,^4D_4$	L	(0,00) 1,43	
			beob.	(0,00) 1,41	
	3763,565	$4p\,^4D_4$ — $4d\,^4D_3$	L	**(0,02)** (0,09) (0,14) 1,29 1,34 1,40 1,46 1,51 **1,57**	Unscharfes Triplett.
			beob.	**(0,00)** **1,51**	
23.	3535,364	$4p\,^4P_1$ — $4d\,^4D_2$	L	**0,47** **(0,73)** 1,93	Unscharfes Dublett.
			beob.	**0,60**	
	3514,426	$4p\,^4P_2$ — $4d\,^4D_3$	L	**(0,18)** (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,91	Vollständig verschwommen.
			beob.	. . . . .	
	3509,811	$4p\,^4P_1$ — $4d\,^4D_1$	L	(1,33) 1,33	Unscharfes Dublett.
			beob.	1,32[5]	
	3491,573	$4p\,^4P_3$ — $4d\,^4D_4$	L	**(0,09)** (0,26) (0,43) **1,00** 1,17 1,34 1,51 1,69 1,86	„Pseudotriplett". Mittelkompon. verbreitert, i. d. beid. and. breit. Kompon. Intensitätsabfall deutl. nach außen. Z. T. vermischt mit 3491,290 ($4p\,^4P_2 - 4d\,^4D_2$).
			beob.	**(0,00)** **1,09**	
	3491,290	$4p\,^4P_2$ — $4d\,^4D_2$	L	(0,27) **(0,84)** 0,93 **1,47** 2,00	Zum Teil vermischt mit 3491,573 ($4p\,^4P_3 - 4d\,^4D_4$).
			beob.	**(0,73[5])** **1,49[5]**	
	3476,776	$4p\,^4P_3$ — $4d\,^4D_3$	L	(0,11) (0,34) **(0,57)** 1,03 1,26 **1,49** 1,71 1,94	Asymmetrisches Quartett.
			beob.	**1,46** **(0,53[5])** **(0,53[5])** **1,58**	
	3466,383	$4p\,^4P_2$ — $4d\,^4D_1$	L	**(0,87)** 0,87 **2,60**	Asymmetrisches Quartett. Koinzidenz mit 3466,383 ($4p\,^4D_4 - 4d\,^4F_3$).
			beob.	**2,33** **(0,74)** **(0,74)** **2,43**	

	λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	Bemerkungen
30.	3588,483	$4p\,^4D_4 - 4d\,^4F_5$	L beob.	**(0,05)** (0,14) (0,24) (0,33) **1,00** 1,10 1,19 1,29 1,38 1,48 1,57 1,67 **(0,00)** **1,14**	„Pseudotriplett". Mittelkompon. verbreitert, i. d. beid. anderen breiten Kompon. Intensitätsabfall deutlich nach außen.
	3582,397	$4p\,^4D_2 - 4d\,^4F_3$	L beob.	**(0,09)** (0,26) **0,77** 0,94 1,11 1,29 **0,86** **(0,00)** **0,98**	Unscharfes Triplett, asymmetrisch.
	3581,652	$4p\,^4D_1 - 4d\,^4F_2$	L beob. ber.	**(0,20)** 0,20 **0,60** **(0,31⁵)** 0,31⁵ **0,93** **(0,31)** 0,31 **0,93**	Scharfes Quartett. Berechnet mit $g\,4p\,^4D_1 = 0$ und $g\,4d\,^4F_2 = 0{,}62$.
	3576,658	$4p\,^4D_3 - 4d\,^4F_4$	L beob.	**(0,07)** 0,20 (0,33) **0,90** 1,04 1,17 1,30 1,44 1,57 **(0,00)** **1,10**	„Pseudotriplett". Mittelkomponente verbreitert, in den beiden anderen breiten Komponenten Intensitätsabfall deutlich nach außen.
	3548,530	$4p\,^4D_2 - 4d\,^4F_2$	L beob. ber.	0,00 (0,40) **(1,20)** **0,80** 1,60 **0,88** (0,29) 0,33 **(0,87)** **0,91** 1,49	Unscharfes Dublett. Berechnet mit $g\,4p\,^4D_2 = 1{,}20$ und $g\,4d\,^4F_2 = 0{,}62$.
	3520,041	$4p\,^4D_3 - 4d\,^4F_3$	L beob.	(0,17) (0,51) 0,51 **(0,86)** 0,86 **1,20** 1,54 1,89 **0,77**	Unscharfes Dublett.
18.	3565,071	$4p\,^4D_1 - 4d\,^4P_2$	L beob. ber.	**(0,87)** 0,87 **2,60** **(0,75⁵)** 0,75⁵ **2,26⁵** **(0,75⁵)** 0,75⁵ **2,26⁵**	Scharfes Quartett. Berechnet mit $g\,4p\,^4D_1 = 0$ u. ^{3} $g\,4d\,^4P_2 = 1{,}51$.
16.	3979,391	$4p\,^4S_2 - 4d\,^4P_1$	L beob. ber.	**(0,33)** **1,66** 2,33 **(0,31)** **1,69** 2,29 **(0,31)** **1,69** 2,31	Scharfes Sextett. Berechnet mit $g\,4p\,^4S_2 = 2{,}00$ und $g\,4d\,^4P_1 = 2{,}62$.
	3932,567	$4p\,^4S_2 - 4d\,^4P_2$	L beob. ber.	(0,13) **(0,40)** 1,60 **1,87** 2,13 **(0,78)** 1,26 **1,75** 2,25 (0,24⁵) **(0,78⁵)** 1,26⁵ **1,75⁵** 2,24⁵	Oktett. Berechnet mit $g\,4p\,^4S_2 = 2{,}00$ und $g\,4d\,^4P_2 = 1{,}51$. Vgl. Photogramm 14.

	λ	Termkombination		Zeemaneffekt	Bemerkungen
21.	3946,140	$4p^3D_2 - 4d^3D_3$	*L*	**(0,20)** (0,60) 0,60 1,00 1,40 **1,80**	Asymmetrisches Triplett. Nicht genau meßbar, weil möglicherweise Koinzidenz.
			beob.	**1,17** **(0,00)** **1,09**	
	3925,753	$4p^3D_2 - 4d^3D_2$	*L*	(0,00) 0,80	Scharfes Triplett.
			beob.	(0,00) 0,86	
27.	3559,545	$4p^3D_3 - 4d^3F_4$	*L*	**(0,03)** (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,29	Unscharfes Triplett, stark.
			beob.	**(0,00)** **1,04**[5]	
	3545,642	$4p^3D_2 - 4d^3F_3$	*L*	**(0,03)** (0,09) 0,77 0,83 0,89 **0,94**	Starkes Triplett. Koinzidenz mit 3545,855, deshalb nicht genau meßbar.
			beob.	**(0,00)** **0,94**	
13.	3388,566	$4p^3S_1 - 4d^3P_2$	*L*	**(0,33)** **1,00** 1,67	Berechnet mit $g\,4p^3S_1 = 1{,}68$ und $g\,4d^3P_2 = 1{,}29$.
			beob.	**(0,19**[5]**)** **1,10** —	
			ber.	**(0,19**[5]**)** **1,09**[5] 1,48[5]	
14.	3307,228	$4p^3P_1 - 4d^3P_1$	*L*	(0,00) 0,67	Berechnet mit $g\,4p^3P_1 = 0{,}94$ und $g\,4d^3P_1 = 0{,}70$.
			beob.	(0,12) 0,82	
			ber.	(0,12) 0,82	
	3293,628	$4p^3P_2 - 4d^3P_2$	*L*	(0,00) 1,33	Berechnet mit $g\,4p^3P_2 = 1{,}23$ und $g\,4d^3P_2 = 1{,}29$
			beob.	**(0,00)** **1,26**	
			ber.	(0,03) **(0,07)** 1,20 **1,26** 1,32	
				Interkombinationen.	
	4228,150	$4s^4P_2 - 4p^3D_3$	*L*	**(0,27)** **0,40** (0,80) 0,93 1,47 2,00	Beide Komponenten des Dubletts verbreitert und Intensitätsabfall deutlich nach außen. Berechnet mit $g\,4s^4P_2 = 2{,}67$ und $g\,4p^3D_3 = 1{,}24$.
			beob.	**(0,25**[5]**)**	
			ber.	**(0,25)** **0,50** (0,74) 0,99 1,49 1,98	
	4201,946	$4s^4P_1 - 4p^3D_2$	*L*	**0,13** **(0,93)** 1,73	Schwaches Triplett. Berechnet mit $g\,4s^4P_1 = 2{,}67$ und $g\,4p^3D_2 = 0{,}90$.
			beob.	**0,00** **(0,88)**	
			ber.	**0,02** **(0,88)** 1,78	
	3974,496	$4s^4P_2 - 4p^3P_2$	*L*	(0,20) **(0,60)** 1,13 **1,54** 1,93	Koinzidenz mit 3974,496 ($4p^3P_1 - 4d^3D_2$). Berechnet mit $g\,4s^4P_2 = 1{,}73$ und $g\,4p^3P_2 = 1{,}23$.
			beob.	**(0,73)** —	
			ber.	(0,25[5]) **(0,75**[5]**)** 0,97[5] **1,48**[5] 1,98[5]	
	3650,991	$4p^4P_1 - 5s^3P_2$	*L*	**(0,67)** **0,67** 2,00	Sehr schwaches Dublett. Berechnet mit $g\,4p^4P_1 = 2{,}67$ und $g\,5s^3P_2 = 1{,}43$.
			beob.	**0,77**	
			ber.	**(0,61**[5]**)** **0,81**[5] 2,04[5]	

Nicht klassifizierte Linien.

λ	Zeemaneffekt		Bemerkungen
4609,634	beob.	(0,00) 1,06	Scharfes Triplett. Vgl. Photogramm 4.
4598,86	„	$0{,}77^5$	Unscharfes Dublett.
4589,901	„	(0,00) 0,90	Ziemlich scharfes Triplett.
4481,833	„	(0,00) 1,19	Scharfes Triplett.
4474,998	„	(0,00) 0,84	Scharfes Triplett.
4448,953	„	1,05 (0,00) 1,32	Asymmetrisches Triplett. Vgl. Photogramm 7.
4439,369	„	(0,00) 0,83	Scharfes Triplett.
4433,867	„	(0,00) 1,06	Ziemlich unscharfes Triplett.
4385,07	„	(0,38) 0,87	Ziemlich scharfes Quartett. Berechnet mit $g = 2$ ($j = 1$) und $g = 1{,}25$ ($j = 2$, gibt $(0{,}37^5)$ $0{,}87^5$. Möglicherweise Kombination mit einer $^2S_1$.
4370,758	„	(0,00) 0,80	
4367,782	„	(0,54) 1,49	Berechnung mit $g = 2$ ($j = 1$) und $g = 0{,}94$ ($j = 1$) gibt (0,53) 1,47.
4277,558	„	(0,00) 1,09	Unscharfes Triplett, stark.
4237,235	„	$1{,}53^5$ $(0{,}77^5)$ $(0{,}77^5)$ 1,60	Unscharfes Quartett.
4131,763	„	(0,00) 0,77	Unscharfes Triplett.
4072,009	„	(0,00) 1,18	
4052,961	„	**(0,33) 1,00** 1,67	Berechnung mit $g\,^2S_1 = 2{,}00$ und $g\,^2P_2 = 1{,}33$ gibt **(0,33) 1,00** 1,67. Scharfes Sextett. Möglicherweise Terme von der Konfiguration auf den Basisterm ^1D oder ^1S. Vgl. Photogramm 13.
4042,889	„	(0,00) 0,80	Scharfes Triplett.
3994,885	„	(0,61) 1,37	Scharfes Quartett. Berechnung mit $g\,^2S_1 = 2{,}00$ und $g\,^2P_1 = 0{,}76$ gibt (0,62) 1,38. Möglicherweise Terme von der Konfiguration auf den Basisterm ^1D oder ^1S.
3803,231	„	(0,00) 1,17	Ziemlich scharfes Triplett.
3766,136	„	(0,00) 1,32	Koinzidenz mit 3765,313 ($4p\,^4P_3 - 5s\,^4P_3$).
3753,572	„	(0,30) $0{,}94^5$	Quartett. Berechnung mit $g = 0{,}65$ ($j = 1$) und $g = 1{,}25$ ($j = 1$) gibt (0,30) 0,95.
3724,547	„	$0{,}82^5$	Unscharfes Dublett.
3718,253	„	(0,00) 0,91	Ziemlich scharfes Triplett, stark.
3660,485	„	1,29 (0,00) 1,21	Unscharfes Triplett, asymmetrisch.
3639,872	„	(0,00) 1,05	
3561,063	„	(0,00) 1,04	Starkes Triplett.
3545,855	„	(0,00) 0,97	Starkes Triplett. Koinzidenz mit 3545,642.
3478,260	„	(0,00) 1,71	
3376,468	„	(0,00) 1,12	
3350,972	„	(0,00) 0,80	

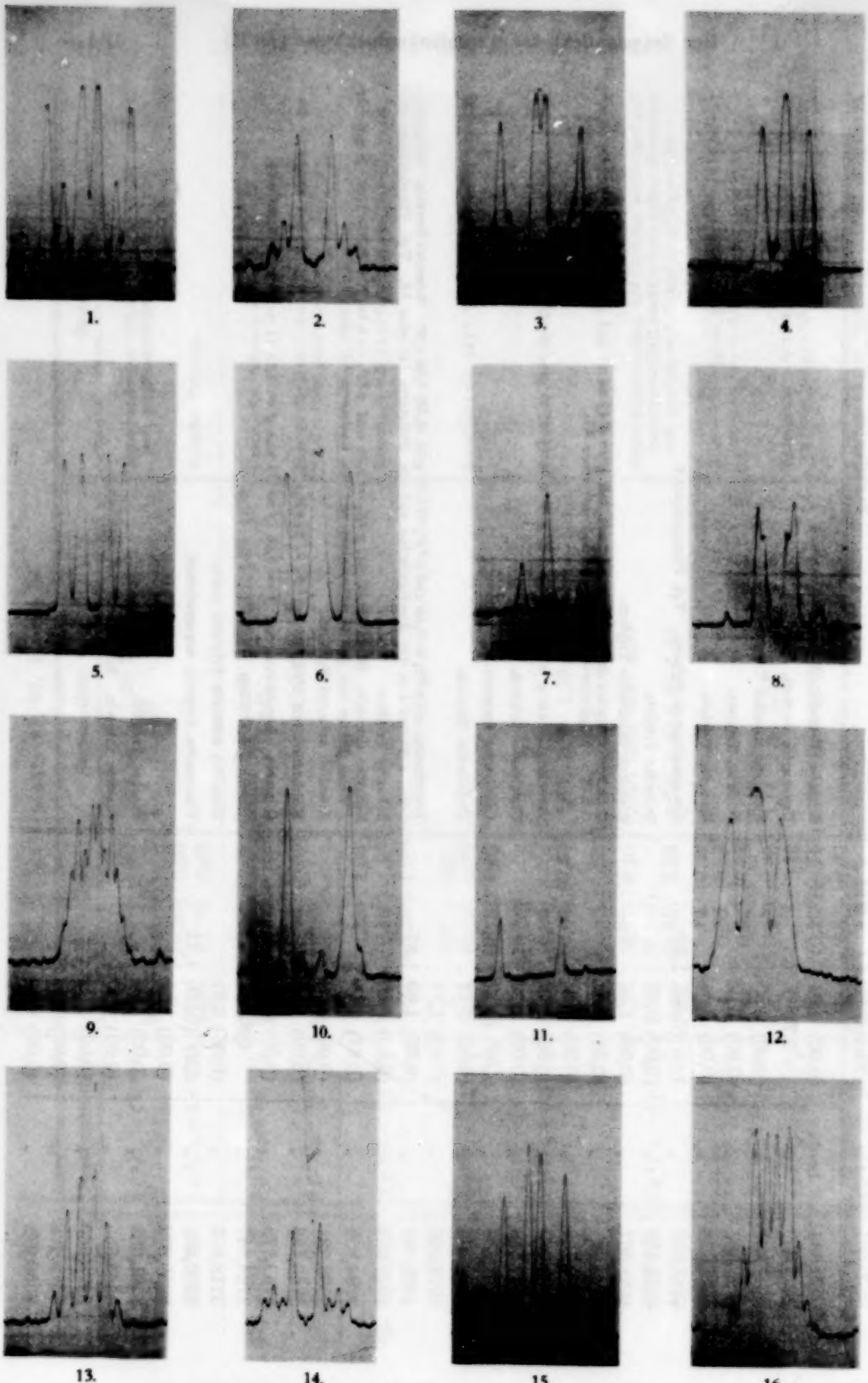


Fig. 2. Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II).

Beschreibung der Fig. 2. Die Photogramme sind mit einem Photometer (geliefert von der Firma Zeiss) hergestellt worden, das mit photoelektrischer Zelle und Elektrometer versehen war.

Photogramme:

1.	4764,848	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2P_2$	**9.**	3729,300	$4s\,^4P_3 - 4p\,^4S_2$
2.	4726,847	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2D_2$	**10.**	4379,657	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4D_1$
3.	4657,889	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2P_1$	**11.**	4352,198	$3d\,^4D_1 - 4p\,^4P_1$
4.	4609,634		**12.**	4348,062	$4s\,^4P_3 - 4p\,^4D_4$
5.	4579,347	$4s\,^2P_1 - 4p\,^2S_1$	**13.**	4052,961	
6.	4545,040	$4s\,^2P_2 - 4p\,^2P_2$	**14.**	3932,567	$4p\,^4S_2 - 4d\,^4P_2$
7.	4448,953		**15.**	3928,599	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4S_2$
8.	4430,185	$4s\,^4P_1 - 4p\,^4D_2$	**16.**	4425,995	$4s\,^4P_2 - 4p\,^4D_3$

5. g-Summen.

Wir haben in § 3 gezeigt, daß anomale g-Werte auftreten können. Nach theoretischen Betrachtungen von Heisenberg*, Pauli** und Landé*** erwartet man aber, daß, obgleich die g-Werte der Terme abweichen, die g-Summe bestimmter Gruppen von Termen konstant bleiben wird. Das experimentelle Material ist noch sehr wenig umfangreich, vgl. Abhandlungen von Back****, Green und Loring†, Shenstone††. Man muß von den Termen, die durch Kopplung eines Elektrons entstehen, diejenigen zu einer Gruppe zusammennehmen, die gleiche j haben; es ist dann die Summe der g-Werte der Terme von solch einer Gruppe konstant und vorher zu berechnen. Diese Summe ist nach 1 gleich der Summe der Landéschen g-Werte für diese Terme.

In den folgenden Tabellen sind die theoretischen g-Werte (g_L) und die beobachteten g-Werte ($g_{\text{beob.}}$) derjenigen Terme wiedergegeben, die durch Kopplung eines $4s$-, $4p$- und $5s$-Elektrons entstehen. Die letzte Spalte bezieht sich auf die theoretisch zu erwartenden g-Summen und die beobachteten g-Summen.

Man kann nicht entscheiden, ob der Satz der „permanenten g-Summen" für die $3d$-Terme gilt, weil noch nicht alle Terme dieses Elektrons gefunden sind.

Die Terme des $4s$-Elektrons haben alle normale g-Werte, und der Summensatz ist also selbstverständlich bestätigt.

---

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **8**, 273, 1922.
** W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923.
*** A. Landé, ZS. f. Phys. **19**, 112, 1923; Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.
**** E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925.
† J. B. Green und A. R. Loring, Phys. Rev. **30**, 574, 1927.
†† A. G. Shenstone, Phys. Rev. **30**, 255, 1927; Phys. Rev. **32**, 30, 1928.

Terme des $4s$-Elektrons.

		$^4P_3$	$^4P_2$	$^4P_1$	$^2P_2$	$^2P_1$	
$j=1$	g_L	—	—	2,67	—	0,67	$\Sigma g_L = 3{,}34$
	$g_{\text{beob.}}$			2,67		0,67	$\Sigma g_{\text{beob.}} = 3{,}34$
$j=2$	g_L	—	1,73	—	1,33	—	$\Sigma g_L = 3{,}06$
	$g_{\text{beob.}}$		1,73		1,33		$\Sigma g_{\text{beob.}} = 3{,}06$
$j=3$	g_L	1,60	—	—	—	—	$\Sigma g_L = 1{,}60$
	$g_{\text{beob.}}$	1,60					$\Sigma g_{\text{beob.}} = 1{,}60$

Terme des $4p$-Elektrons.

		$^4P_3$	$^4P_2$	$^4P_1$	$^4D_4$	$^4D_3$	$^4D_2$	$^4D_1$	$^4S_2$	$^2D_3$	$^2D_2$	$^2P_1$	$^2P_2$	$^2S_1$	
$j=1$	g_L	—	—	2,67	—	—	—	0,00	—	—	—	0,67	—	2,00	$\Sigma g_L = 5{,}34$
	$g_{\text{beob.}}$			2,67				0,00				0,94		1,68	$\Sigma g_{\text{beob.}} = 5{,}29$
$j=2$	g_L	—	1,73	—	—	—	1,20	—	2,00	—	0,80	—	1,33	—	$\Sigma g_L = 7{,}06$
	$g_{\text{beob.}}$		1,73				1,20		2,00		0,90		1,23		$\Sigma g_{\text{beob.}} = 7{,}06$
$j=3$	g_L	1,60	—	—	—	1,37	—	—	—	1,20	—	—	—	—	$\Sigma g_L = 4{,}17$
	$g_{\text{beob.}}$	1,60				1,33				1,24					$\Sigma g_{\text{beob.}} = 4{,}17$
$j=4$	g_L	—	—	—	1,43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\Sigma g_L = 1{,}43$
	$g_{\text{beob.}}$				1,43										$\Sigma g_{\text{beob.}} = 1{,}43$

Terme des $5s$-Elektrons.

		$^4P_3$	$^4P_2$	$^4P_1$	$^2P_2$	$^2P_1$	
$j=1$	g_L	—	—	2,67	—	0,67	$\Sigma g_L = 3{,}34$
	$g_{\text{beob.}}$			2,53		0,81	$\Sigma g_{\text{beob.}} = 3{,}34$
$j=2$	g_L	—	1,73	—	1,33	—	$\Sigma g_L = 3{,}06$
	$g_{\text{beob.}}$		1,63		1,43		$\Sigma g_{\text{beob.}} = 3{,}06$
$j=3$	g_L	1,60	—	—	—	—	$\Sigma g_L = 1{,}60$
	$g_{\text{beob.}}$	1,60					$\Sigma g_{\text{beob.}} = 1{,}60$

Das $4p$-Elektron gibt 13 Terme, 7 der 8 Quartetterme sind normal; dagegen die 5 Dubletterme alle anomal. Der g-Summensatz ist bestätigt gefunden, jedoch scheint bei den Termen mit $j = 1$ eine Abweichung reell zu sein.

Im Gegensatz zu dem $4s$-Elektron haben die Terme des $5s$-Elektrons alle anomale g-Werte (Durchbrechung der Prestonschen Regel). Der g-Summensatz ist erfüllt.

Einige Terme des $4d$-Elektrons sind noch unsicher, so daß es nicht möglich ist, hier den g-Summensatz zu prüfen. Der ${}^4F_5$-Term ist der einzige Term mit $j = 5$, und nach dem g-Summensatz muß man für diesen Term normale g-Werte erwarten, was auch gefunden ist.

Es hat den Anschein, daß mit dem Auftreten anomaler g-Werte die Asymmetrien in der Lage der Zeemankomponenten größer sind.

Phys. Inst. „Physica" d. Univ. Amsterdam, Juli 1928.

Bemerkung bei der Korrektur. Die verschiedenen anomalen g-Werte sind nach den Kopplungen:

1. $\{(s_1 l_1)(s_2 l_2)\} = (j_1 j_2) = j$,
2. $[\{(s_1 l_1) s_2\} l_2] = \{(j_1 s_2) l_2\} = (s' l_2) = j$,
3. $[\{(s_1 s_2) l_1\} l_2] = \{(s l_1) l_2\} = (s'' l_2) = j$,

berechnet worden. Es zeigt sich, daß im Falle von Ar II keine dieser Kopplungen exakt gilt.

Über die absoluten Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle, welche bei der Dehydratation von Kristallhydraten herausfliegen. II.

Von **A. Predwoditelew** in Moskau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1928.)

Es wurde eine Berechnungsmethode der Geschwindigkeiten von Molekülen angegeben, welche beim Zerfall eines festen Stoffes herausfliegen, und die Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle bei einer Dehydratation von $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O$, $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ und $Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$ gefunden. Aus diesen Geschwindigkeiten wurden die Hydratationswärmen der erwähnten Stoffe berechnet. Die Resultate stimmen mit den mit Hilfe von thermochemischen Methoden erhaltenen gut überein.

In meiner Arbeit: „Über die Gesetze der Molekülstöße mit einer Oberfläche, mit welcher das Gas reagiert. I." * wurde eine Methode einer empirischen Bestimmung der absoluten Geschwindigkeiten von Gasmolekülen, welche mit der Wand reagieren, angegeben. Es wurden damals die aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Formeln experimentell verifiziert und die erhaltenen Resultate führten zu dem Schlusse, daß die physikalischen Grundlagen, auf welche diese Formeln aufgebaut wurden, richtig sind.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, das Anwendungsgebiet der in der erwähnten Arbeit beschriebenen Methode zu erweitern, jedoch vorläufig in einer anderen Richtung, als es zuerst geplant wurde.

Es ist in verschiedenen Beziehungen interessant und wichtig vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie, in den Mechanismus der heterogenen Reaktionen einzudringen, z. B. einer solchen Reaktion, wie die Dehydratation der Kristallhydrate. Ich untersuchte die Dehydratation von Oxalsäure, Hyposulfit und Borax, eben von Präparaten, welche sich aus technischen Gründen für meine Messungen als sehr brauchbar erwiesen.

§ 1. Wenn man auf die Flügel einer Drehwage eine dünne Pulverschicht des zu untersuchenden Präparates, wie es in meiner zitierten Arbeit geschah, aufbringt und darauf den Raum, in welchem sich die Drehwage befindet, auspumpt, so wird sich das Präparat entwässern und die Wage wird sich aus denselben Gründen, aus welchen eine brennende Rakete fliegt, drehen. Im folgenden wird diese Erscheinung vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie interpretiert.

---

* ZS. f. Phys. **46**, 406, 1928.

§ 2. Es seien zwei Flügel A und B der Drehwage (Fig. 1) gegeben. Der Flügel A sei mit dem zu untersuchenden Stoff von der Hinterseite, der Flügel B von der Vorderseite bedeckt. Um den Stoß zu berechnen, welchen die Flügel der Wage erleiden, wollen wir die folgenden Annahmen machen:

1. Ein beliebiger Stoff, welcher beim Zerfall eine Gaskomponente abgibt, bildet an seiner Oberfläche eine verdichtete Schicht, in welcher das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gilt.

2. Die Moleküle des freien und des verdichteten Gases haben dieselbe Masse m.

3. In erster Annäherung kann man die Moleküle des freien und des verdichteten Gases als materielle Punkte betrachten.

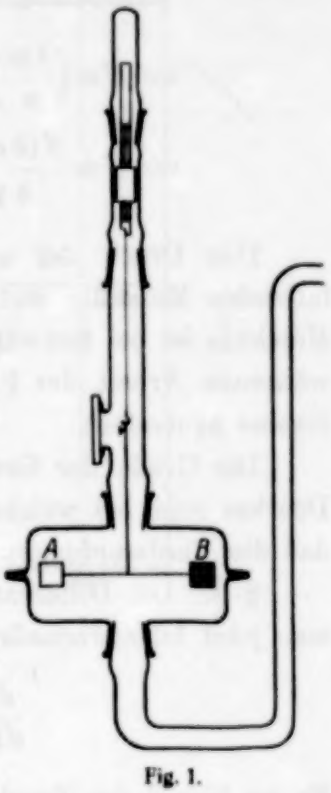


Fig. 1.

Die Annahme der Existenz einer verdichteten Gasschicht ist natürlich, aber nicht verbindlich. Sie klärt die Natur desjenigen Stoßes auf, welchen wir berechnen wollen, und rechtfertigt etwas mehr die Anwendung der Maxwellschen Verteilung für den betrachteten Fall.

Diese Annahmen erlauben uns, für die Zahl der Moleküle, welche von der Oberfläche ds in der Richtung des Vektors $r(\varphi, \Theta)$ in der Zeiteinheit losgerissen werden, den folgenden Ausdruck aufzuschreiben:

$$dN = N\left(\frac{km}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-kmc^2} \cdot c^2 \cos\Theta \sin\Theta \, d\varphi \, d\Theta \, dc \, ds, \qquad (1)$$

wo N die Molekülzahl in der Volumeneinheit bedeutet.

Der Stoß, welchen die Moleküle auf die Flügel A und B ausüben, wird gleich sein

$$mc \cos\Theta \, dN$$

oder

$$mN\left(\frac{km}{\pi}\right)^{3/2} e^{-kmc^2} \cdot c^3 \cos^2\Theta \sin\Theta \, d\varphi \, d\Theta \, dc \, ds. \qquad (2)$$

Aus der verdichteten Schicht können nur solche Moleküle herausfliegen, deren kinetische Energie die Arbeit der wechselseitigen Anziehungskräfte übertrifft. Wenn mit c_0 die Geschwindigkeit bezeichnet wird, welche der erwähnten kinetischen Energie des Moleküls entspricht,

so erhalten wir für den Druck auf die Flügeloberfläche den folgenden Ausdruck:

$$P = Nm\left(\frac{km}{\pi}\right)^{3/2} S\int_{c_0}^{\infty} c^3 e^{-kmc^2}\,dc \int_0^{\pi/2} d\Theta \sin\Theta\cos^2\Theta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$$= Nm\left(\frac{km}{\pi}\right)^{3/2} \frac{2\pi}{3} S\int_{c_0}^{\infty} c^3 e^{-kmc^2}\,dc$$

$$= Nm\frac{S(kmc_0^2+1)}{3\sqrt{\pi km}} e^{-kmc_0^2}. \qquad (3)$$

Den Druck der auf die Flügeloberfläche der Drehwage zurückfallenden Moleküle wollen wir vernachlässigen, denn die Zahl solcher Moleküle ist bei fortwährend arbeitender Pumpe sehr gering — die fortwährende Arbeit der Pumpe ist in gewissem Maße einem unbegrenzten Raume äquivalent.

Die Größe der Geschwindigkeit c_0 muß eine gewisse Funktion des Druckes sein, bei welchem die Verdampfung verläuft; dies folgt daraus, daß die Verdampfungswärme, wie bekannt, vom Drucke abhängig ist.

§ 3. Die Differentialgleichung der Bewegung der Drehwage kann man jetzt folgendermaßen aufschreiben:

$$\frac{d}{dt}\left(J\frac{d\Theta}{dt}\right) + B\Theta = 2RP. \qquad (4)$$

Es ist hier J das Trägheitsmoment des Systems, B eine Konstante der Torsion des Aufhängefadens, R der Halbmesser des Systems.

Wir wollen annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang keine endliche Größe sei, daß also die Reaktion mit einer Beschleunigung verläuft (dem Prozeß haftet eine Trägheit an), dann können wir in diesem Falle solche Zeitgrenzen auffinden, daß die Integralbeziehung gilt:

$$B\int_0^{\tau}\Theta\,dt = 2R\int_0^{\tau} P\,dt \quad \text{bei} \quad \frac{d\Theta}{dt} = 0 \begin{matrix} \text{für } t = 0, \\ \text{für } t = \tau, \end{matrix}$$

oder, wenn man Θ in Skalenteilen der Spiegelablesung ausdrückt:

$$B\int_0^{\tau} n\,dt = 4RL\int_0^{\tau} P\,dt, \qquad (5)$$

wo L den Skalenabstand bedeutet.

Die eingeführte Beschränkung bei der Ableitung der Formel (5) ist nicht zufällig; bei der Untersuchung der Dehydratation, welche vom Ver-

fasser in Gemeinschaft mit W. Blinow* mit Hilfe einer Mikrowage mit Stoffen, die im Vakuum sich nicht sehr rasch entwässern, ausgeführt wurde, war immer ein Beschleunigungsprozeß zu beobachten, welcher

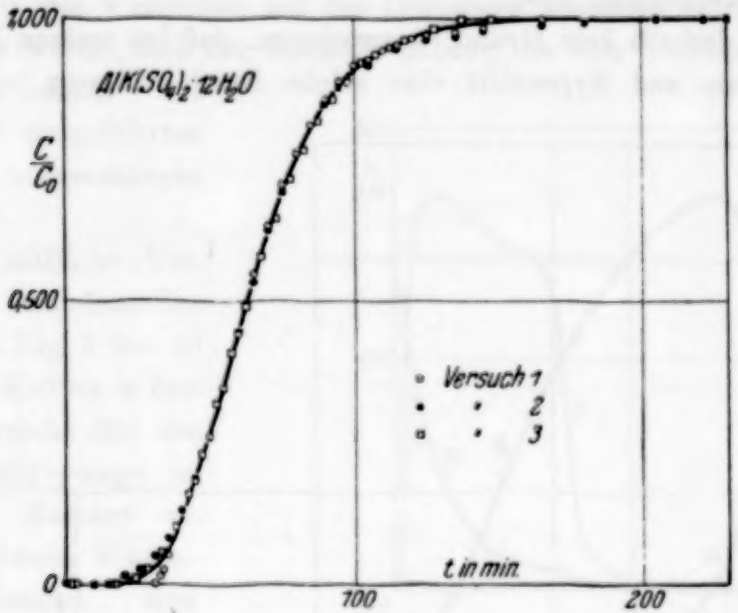


Fig. 2.

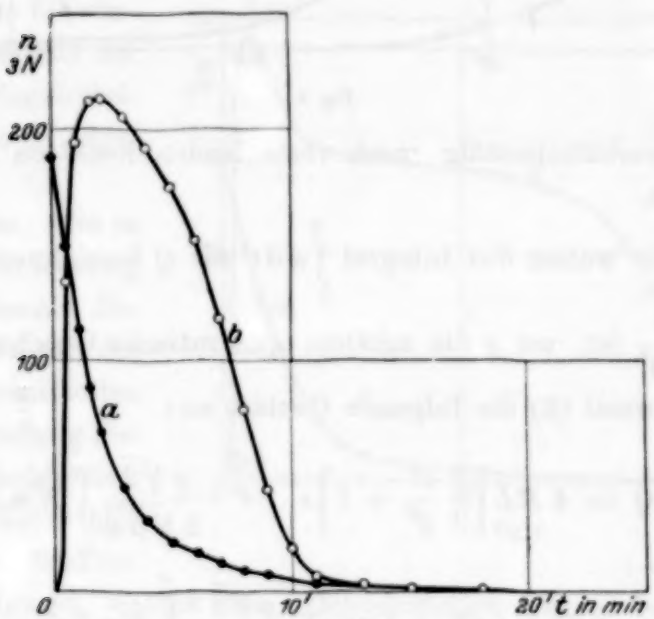


Fig. 3.

manchmal stundenlang dauern konnte. In der Fig. 2 ist eine solche Kurve für Al–Alaun mit der erwähnten charakteristischen Beschleunigung

* ZS. f. Phys **42**, 60, 1927.

wiedergegeben. Man kann es jedoch auch klar aus den Entwässerungskurven für Borax entnehmen, die mit Hilfe der Mikrowage (Kurven *a*) und der Drehwage (Kurven *b*) erhalten wurden, und welche in den Fig. 9 und 10 wiedergegeben sind.

Es ist deshalb kein Grund, anzunehmen, daß bei meinen Versuchen mit Oxalsäure und Hyposulfit eine solche Beschleunigung fehlt. Nur

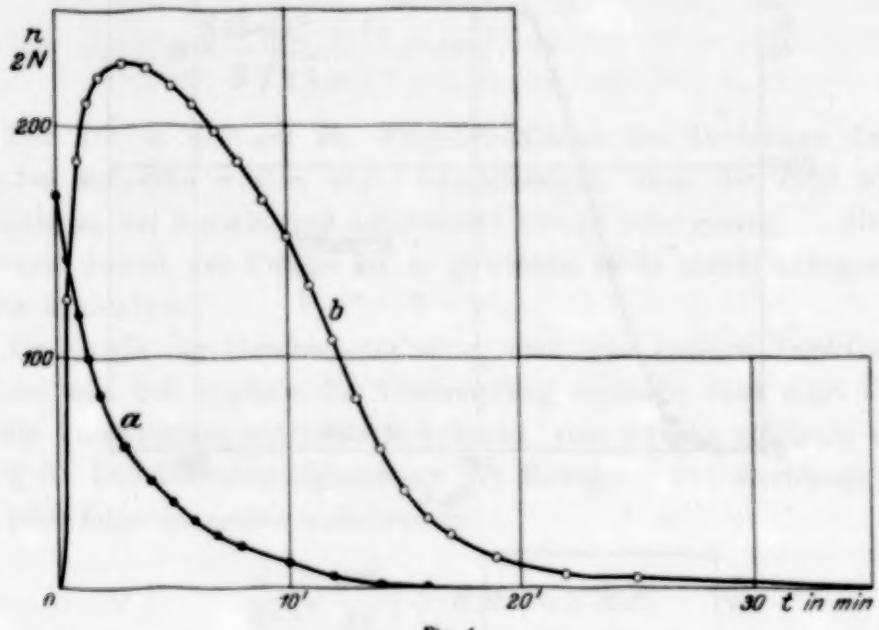


Fig. 4.

wegen einer verhältnismäßig rasch verlaufenden Reaktion ist sie schwer zu beobachten.

§ 4. Wir wollen das Integral $\int_0^\tau n\,dt$ mit Q bezeichnen, dann nimmt, da $km = \frac{3}{2g^2}$ ist, wo g die mittlere quadratische Geschwindigkeit bedeutet, die Formel (5) die folgende Gestalt an:

$$BQ = 4RL\left[\frac{3}{2}\frac{c_0^2}{g^2} + 1\right]e^{-\frac{3c_0^2}{2g^2}} \cdot \frac{g\sqrt{2}}{3\sqrt{3\pi}} \int_0^\tau NmS\,dt$$

$$= 4RL(X+1)e^{-X}\frac{g\sqrt{2}}{3\sqrt{3\pi}} \int_0^\tau NmS\,dt$$

oder

$$\frac{BQ3\sqrt{3\pi}}{4RLg\sqrt{2}}\left[\int_0^\tau NmS\,dt\right]^{-1} = (X+1)e^{-X}. \qquad (6)$$

§ 5. Der Ausdruck unter dem Integral (6) gibt die Zahl der verdichteten Moleküle an, welche sich im gegebenen Moment auf der Flügeloberfläche befinden. Diese Größe wurde von mir mit der Mikrowage parallel mit den Versuchen auf der Drehwage gemessen. Die benutzte Mikrowage wurde nach der Methode gebaut, die vom Verfasser in einer in Gemeinschaft mit A. Witt* ausgeführten Arbeit vorgeschlagen wurde.

Der zeitliche Verlauf der Dehydratation ist in den Fig. 3 bis 10 durch die Kurven *a* dargestellt, welche für den auf der Mikrowage im gegebenen Moment zurückgebliebenen Wasserrest berechnet sind. Dieser Wasserrest ist in Skalenteilen des Okularmikrometers, welche der Neigung des Wagehebelarmes entsprechen, angegeben.

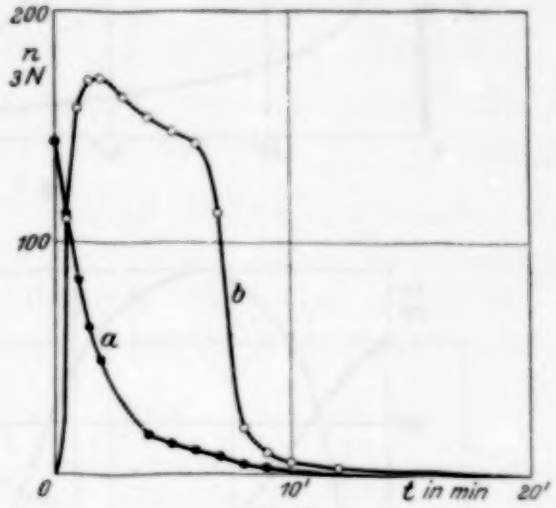


Fig. 5.

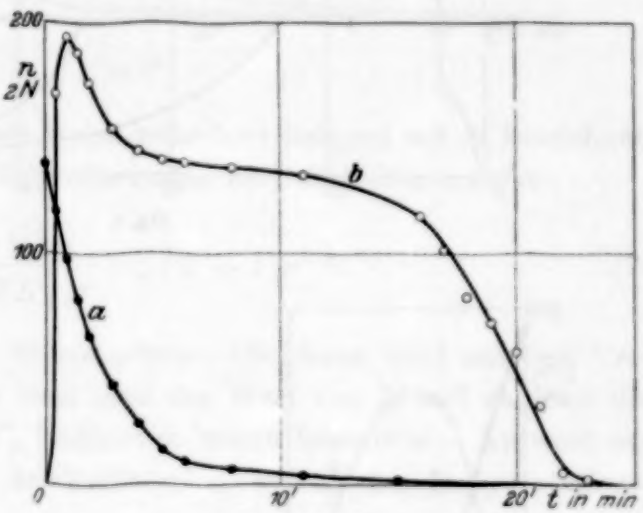


Fig. 6.

Wenn man, wie es vollkommen gesetzmäßig ist, die funktionale Beziehung, die dem mit der Mikrowage ermittelten zeitlichen Verlauf der Dehydratation entspricht, als identisch betrachtet mit derjenigen funktionalen Abhängigkeit, welche den Dehydratationsprozeß bei paralleler Beobachtung an der Drehwage regelt, so kann man das oben angeführte Integral folgendermaßen berechnen: Man bestimmt graphisch die Fläche, welche durch die Koordinatenachsen und die Kurve, die mit der Drehwage erhalten wurde (die Kurven *a*), gebildet wird. Diese Fläche wird um so viel verkleinert, wie die maximale Ordinate der experimentell

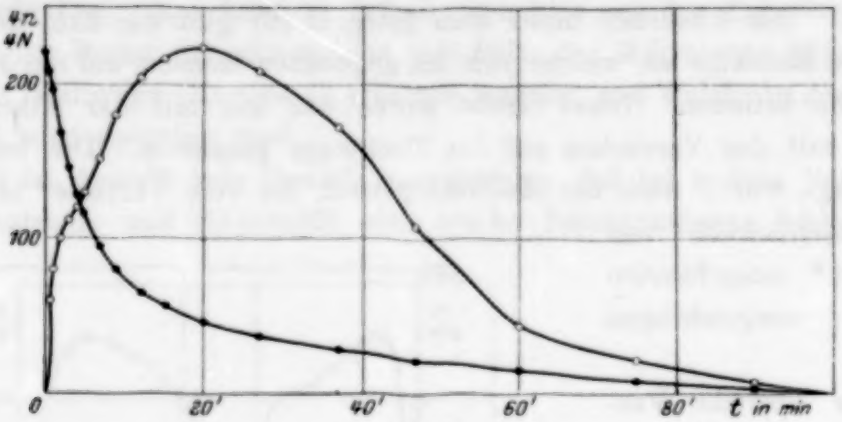


Fig. 7.

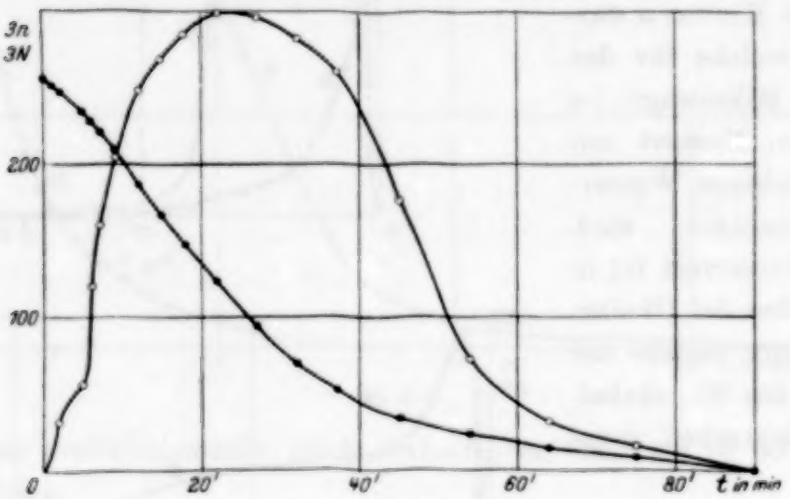


Fig. 8.

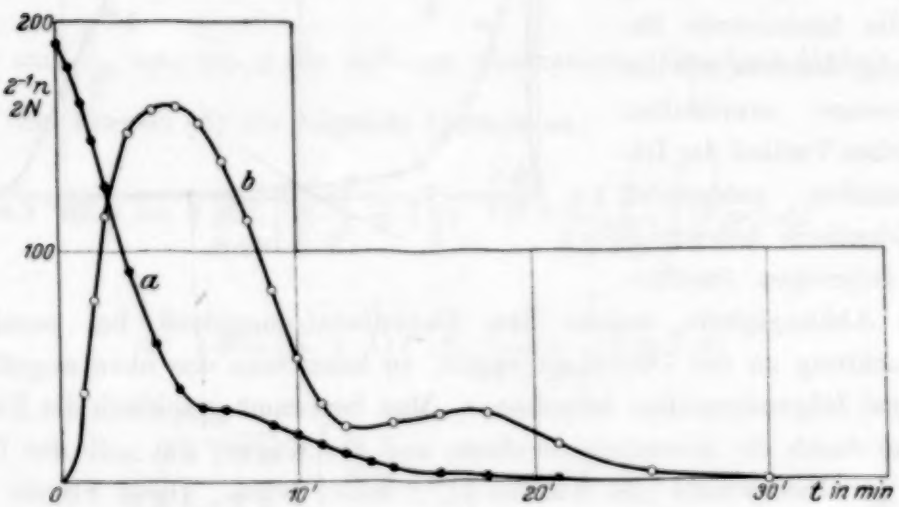


Fig. 9.

gefundenen Kurven den Wassergehalt übertrifft, die dem Präparatgewicht auf der Drehwage entspricht. Das letztere wurde aus der Schwingungsperiode der belasteten Drehwage bestimmt. Diese Methode der Bestimmung des Präparatgewichts erwies sich als genügend genau, wovon man sich durch Kontrollversuche überzeugen konnte.

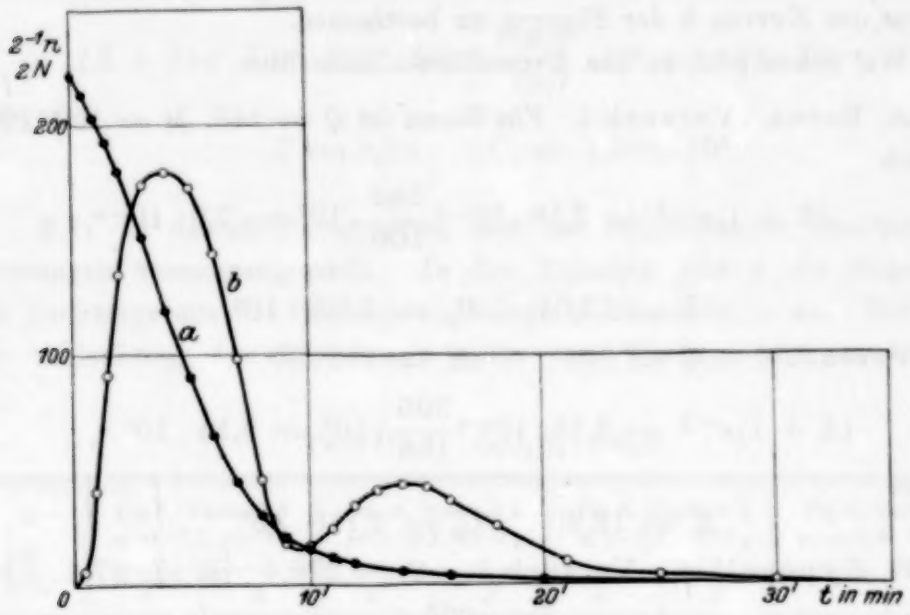


Fig. 10.

Wenn man das in dieser Weise gefundene Integral mit M bezeichnet, so kann der Ausdruck (6) folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\frac{B\,Q\,3\sqrt{3\pi}}{4\sqrt{2}\,R\,L\,g\,M} = (X+1)e^{-X}. \tag{7}$$

Die linke Seite dieser transzendenten Gleichung wird aus dem Versuch bestimmt und folglich kann man den Wert von X und zugleich die uns interessierende Größe C_0 bestimmen, welch letztere eine Antwort auf die Frage nach der Natur der Kräfte gibt, welche den Dehydratationsprozeß bremsen.

§ 6. Die Konstanten der Formel (7) haben die folgenden Werte:

$$R = 3{,}7\,\text{cm}, \quad L = 150\,\text{cm}, \quad B = 0{,}65\,\text{CGS}.$$

Was die mittlere quadratische Geschwindigkeit g der verdichteten Schicht betrifft, so wurde sie gleich derjenigen der Wasserdampfmoleküle bei einer Temperatur von 18° C angenommen, was für g den Wert $g = 6 \cdot 10^4\,\text{cm/sec}$ gibt.

Mit Hilfe der angeführten Werte der Konstanten kann man die Formel (7) folgendermaßen umschreiben:

$$(X+1)e^{-X} = \frac{0{,}65 \cdot 3\sqrt{3\pi} \cdot 10^{-4}}{4\sqrt{2} \cdot 3{,}7 \cdot 150 \cdot 6} \cdot \frac{Q}{M} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{Q}{M}. \quad (8)$$

In dieser Formel ist die Größe Q leicht mittels einer graphischen Integration der Kurven b der Figuren zu bestimmen.

Wir gehen jetzt zu den Versuchsresultaten über.

A. Borax. Versuch 1. Für Borax ist $Q = 248$, $M = 100 \cdot 10^{-3}$, folglich

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{248}{100} \cdot 10^{3} = 7{,}9 \cdot 10^{-5},$$

woraus

$$X = 12{,}01 \qquad C_0 = 1{,}698 \cdot 10^{5}.$$

Versuch 2. $Q = 305$ $M = 158 \cdot 10^{-3}$,

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{305}{158} \cdot 10^{3} = 6{,}14 \cdot 10^{-5},$$

woraus

$$X = 12{,}20 \qquad C_0 = 1{,}710 \cdot 10^{5}.$$

B. Hyposulfit. Versuch 1. $Q = 276{,}4$ $M = 27{,}4 \cdot 10^{-3}$,

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{276{,}4}{27{,}4} \cdot 10^{3} = 3{,}21 \cdot 10^{-4},$$

woraus

$$X = 10{,}48 \qquad C_0 = 1{,}586 \cdot 10^{5}.$$

Versuch 2. $Q = 290$ $M = 24 \cdot 10^{-3}$,

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{290}{24} \cdot 10^{-3} = 3{,}84 \cdot 10^{-4},$$

woraus

$$X = 10{,}285 \qquad C_0 = 1{,}571 \cdot 10^{5}.$$

C. Oxalsäure. Versuch 1. $Q = 137{,}84$ $M = 9{,}21 \cdot 10^{-3}$,

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{137{,}84}{9{,}21} \cdot 10^{3} = 4{,}77 \cdot 10^{-4},$$

woraus

$$X = 10{,}05 \qquad C_0 = 1{,}553 \cdot 10^{5}.$$

Versuch 2. $Q = 254{,}8$ $M = 12{,}6 \cdot 10^{-3}$,

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{254{,}8}{12{,}6} \cdot 10^{3} = 6{,}44 \cdot 10^{-4},$$

woraus

$$X = 9{,}72 \qquad C_0 = 1{,}527 \cdot 10^{5}.$$

Versuch 3. $Q = 115{,}78 \qquad M = 7{,}9 \cdot 10^{-3}$,

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{115{,}78}{7{,}9} \cdot 10^{3} = 4{,}68 \cdot 10^{-4}.$$

woraus

$$X = 10{,}07 \qquad C_0 = 1{,}555 \cdot 10^{5}.$$

Versuch 4. $Q = 259{,}6 \qquad M = 15{,}7 \cdot 10^{-3}$,

$$(X+1)e^{-X} = 3{,}18 \cdot 10^{-8} \frac{259{,}6}{15{,}7} \cdot 10^{3} = 5{,}26 \cdot 10^{-4},$$

woraus

$$X = 9{,}94 \qquad C_0 = 1{,}545 \cdot 10^{5}.$$

§ 7. In diesem Paragraphen sind die unmittelbaren Resultate der Messungen zusammengestellt. In den Tabellen gibt n die Ablenkung der Drehwage aus der Gleichgewichtslage in Skalenteilen an. Mit N ist die Ablenkung der Mikrowage unter der Wirkung des anwesenden

Tabelle 1. $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$.

t in Min.	Fig. 3, Versuch 1 $m = 13{,}2 \cdot 10^{-3}$ g		Fig. 4, Versuch 2 $m = 13{,}2 \cdot 10^{-3}$ g		Fig. 5, Versuch 3 $m = 13{,}8 \cdot 10^{-3}$ g		Fig. 6, Versuch 4 $m = 21{,}9 \cdot 10^{-3}$ g	
	n	N	n	N	n	N	n	N
0	—	62,5	—	84,8	—	47,5	—	69
0,5	134	49,5	125	70,8	110	37,5	169	59
1	194	37,5	185	58,8	158	28	194	48,8
1,5	212	29,5	210	49,8	170	21,8	187	40
2	213	23	221	41,8	171	16,5	174	32
3	205	15,1	228	30,8	163	—	154	21,5
4	192	10,5	225	23,8	154	5,5	144	13
5	175	7	217	18,7	148	4,5	140	7,1
6	152	5,5	210	14,8	143	3,4	139	4,9
7	118	4	198	11,8	113	2,4	—	—
8	79	3	185	9	20	1,5	137	3,5
9	44	2,5	168	—	9	1,3	—	—
10	19	—	152	5,6	5	—	—	—
11	7	1,5	131	—	—	—	134	2
12	—	—	107	2,8	3	0,3	—	—
13	3	1	82	—	—	—	—	—
14	—	—	60	0,8	—	—	—	—
15	1,5	0,5	42	—	0	0	—	1
16	—	—	30	0,1	—	—	116	—
17	—	—	23	—	—	—	101	—
18	1	0	—	—	—	—	81	—
19	—	—	13	0	—	—	70	—
20	—	—	—	—	—	—	57	0
21	—	—	—	—	—	—	34	—
22	—	—	6	—	—	—	5	—
23	—	—	—	—	—	—	2	—
25	—	—	4	—	—	—	—	—

Tabelle 2.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$					$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$				
t in Min.	Fig. 7, Versuch 1 $m = 15{,}0 \cdot 10^{-3}$ g		Fig. 8, Versuch 2 $m = 14{,}6 \cdot 10^{-3}$ g		t in Min.	Fig. 9, Versuch 1 $m = 15{,}2 \cdot 10^{-3}$ g		Fig. 10, Versuch 2 $m = 15{,}4 \cdot 10^{-3}$ g	
	n	N	n	N		n	N	n	N
0	—	55	—	85	0	—	95	—	110,6
0,5	15	52	—	—	0,5	—	90	12	106,6
1	20	49	—	83	1	77	82,2	82	101,6
1,5	—	—	—	—	1,5	157	74	182	96,6
2	25	42	8	82	2	230	64	270	90,1
3	28,4	36,5	—	—	3	303	45,5	347	75,6
4	30	32	—	—	4	323	29,5	359	59,6
5	32,5	29	14	78	5	325	20	345	45,1
7	30,8	23,8	40	73,3	6	312	16	287	32,4
9	45	20	51	69,7	7	279	15,2	197	22,4
12	51	16,1	62	62	8	227	—	92	15,1
15	54	14	67	55,2	9	166	12,1	37	10,1
18	—	—	71	49	10	107	10	32	7,8
20	56	11,5	—	—	11	67	7,9	49	6,1
22	—	—	75	41	12	47	5,8	69	5
27	52	9,1	74	31,3	13	—	4,0	82	—
32	—	—	70,5	23	14	50	3	86	3,1
37	43	7	65	17	15	—	—	84	—
45	—	—	44	11	16	58	1,9	75	2,1
47	27	5,2	—	—	18	59	1	51	—
54	—	—	18	7,8	21	31	0,5	20	0,9
60	11	3,7	—	—	25	8	—	8	—
64	—	—	8	4,8	30	—	—	3	0
75	5,5	2	4	2,8	35	0	0	0	0
90	2	0,9	2	0	—	—	—	—	—
105	0	0,1	—	—	—	—	—	—	—

Kristallwassers in Skalenteilen des Okularmikrometers des Mikroskops, mit dessen Hilfe die Neigung der Wage beobachtet wurde, bezeichnet. Mit m ist diejenige Menge des Kristallhydrats samt dem Wassergehalt bezeichnet, welche auf die Drehwage aufgebracht wurde. Die Umrechnung der Skalenteile des Okularmikrometers in Gewichtseinheiten, welche uns nicht interessiert, ist nicht angegeben.

§ 8. Es ist sehr interessant, von der Geschwindigkeit ausgehend, die in § 6 berechnet wurde, die Hydratationswärme der betreffenden Substanzen zu schätzen. Dies kann man auf Grund der folgenden Überlegungen tun.

Bei der Entfernung der Wassermoleküle aus den inneren Teilen des Kristallhydrats wird eine Arbeit gegen die Gegenwirkungskräfte der Wassermoleküle und der Salzmoleküle und außerdem gegen die Wirkungen der Wassermoleküle aufeinander geleistet. Die erste Art der Aufeinander-

wirkung bestimmt die Hydratationswärme, die zweite die innere Verdampfungswärme. Um den quantitativen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Herausfliegens der Wassermoleküle und der erwähnten Größen aufzustellen, werden wir die folgende, vollkommen gesetzmäßige Vereinfachung machen. Wir werden annehmen, daß das zu untersuchende Kristallhydrat ein vollkommen homogener Körper ist, der nur aus Wassermolekülen besteht. Die endliche Anziehung zwischen den Molekülen eines solchen fiktiven Stoffes findet nur dann statt, wenn sie sich in einem Abstande befinden, welcher kleiner als eine gegebene kleine Größe ϱ ist — der Halbmesser der Molekularwirkungssphäre. Das Gesetz dieser Anziehung muß ein solches sein, daß bei einer Übertragung eines Moleküls des fiktiven Stoffes die Arbeit genau gleich derjenigen ist, welche bei der Entfernung des Wassermoleküls aus unserem realen Stoffe geleistet wird.

Diese Möglichkeit des Ersatzes des Kristallhydrats durch das fiktive „Wasser" erlaubt ein Theorem zu benutzen, welches aus der Laplaceschen Theorie der Flüssigkeit folgt, nämlich „die Arbeit, die bei einer Überführung eines Moleküls aus dem Innern der Flüssigkeit bis in ihre flache Oberfläche geleistet wird, ist gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn man das Molekül von der Oberfläche der Flüssigkeit in den Raum über die Oberfläche überführt, auf jede Entfernung, welche größer ist als der Halbmesser der molekularen Wirkungssphäre".

Wir wollen mit f die Kraft bezeichnen, die seitens der Flüssigkeit auf das Molekül ausgeübt wird, bei seiner Überführung in den Raum, der von der halben Wirkungssphäre eingenommen wird. Dann wird die Arbeit, die bei dieser Überführung des Moleküls mit der Masse m geleistet wird, gleich sein:

$$\int_0^{\varrho} m f \, d\varrho.$$

Die gleiche Arbeit wird geleistet bei einer Überführung des Moleküls aus dem Innern der Flüssigkeit an ihre Oberfläche, was aus dem oben formulierten Theorem folgt. Deshalb wird die Arbeit bei einer Überführung des Moleküls aus dem Innern der Flüssigkeit durch ihre Oberfläche nach außen um eine Strecke, die größer ist als die Wirkungssphäre, gleich sein

$$2\int_0^{\varrho} m f \, d\varrho.$$

Wenn wir diese Größe durch die Masse m des Moleküls dividieren, so erhalten wir augenscheinlich das, was innere Verdampfungswärme für die

Masseneinheit genannt wird. Wir wollen diese Größe mit q bezeichnen und haben jetzt

$$J q = 2 \int_0^\varrho f \, d \varrho ,$$

wo J das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet.

Andererseits ist die Arbeit $\int_0^\varrho m f \, d \varrho$ genau gleich dem Werte der lebendigen Kraft $\frac{m c_0^2}{2}$, d. h.

$$\frac{m c_0^2}{2} = \int_0^\varrho m f \, d \varrho ,$$

wo c_0 die Geschwindigkeit der Moleküle bedeutet, welche die molekularen Anziehungskräfte überwiegen konnten, und welche unmittelbar aus unseren Versuchen zu bestimmen ist.

Also haben wir

$$J q = 2 \int_0^\varrho f \, d \varrho = c_0^2 , \tag{9}$$

woraus

$$q = \frac{c_0^2}{J} .$$

Die Größe q, die innere Verdampfungswärme des fiktiven „Wassers", besteht dem Sinne unserer Berechnungen nach aus zwei Teilen, erstens der Hydratationswärme und zweitens der inneren Verdampfungswärme des Wassers. Wenn wir die letztere gleich 500 cal annehmen, so erhalten wir den folgenden Wert für die Hydratationswärme:

$$q_0 = (q - 500) = \frac{(c_0^2 - J \,.\, 500)}{J} \text{ cal} , \tag{10}$$

oder, wenn wir auf ein Grammolekül umrechnen:

$$Q = m q_0 = \frac{m (c_0^2 - J \,.\, 500)}{J} \text{ cal.} \tag{11}$$

§ 9. An Hand der Formel (11) ist es leicht, einen Vergleich mit den Resultaten anderer Versuche anzustellen. Aus der Tabelle 3 kann man ersehen, wie gut die kinetische Theorie in diesen Falle bestätigt wird, und in welchem Maße unsere Methode den üblichen thermochemischen Methoden gleichgesetzt werden kann.

Tabelle 3.

Der untersuchte Stoff	$c_0 \cdot 10^{-5}$ in $\frac{cm}{sec}$	$c_0^2 \cdot 10^{-10}$ in CGS	Q berechnet nach Formel (11) in kcal	Q aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen
$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	1,704	2,904	38,5	36,1 Thomsen Berthelot
$Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	1,578	2,490	14,7	13,3 Berthelot
$C_2O_4H_2 + 2H_2O$	1,545	2,387	6,15	6,20 Berthelot 6,33 Thomsen 7,40 Stahmann 6,16 Jorissen

Die vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Akad. Prof. Dr. P. P. Lasareff, spreche ich für die Überlassung der nötigen Mittel und das Interesse an meiner Arbeit meinen besten Dank aus. Dem Aspiranten der I. Moskauer Universität, Herrn W. Blinow, danke ich herzlich für seine Hilfe bei der Ausführung der parallelen Messungen.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 26. Juni 1928.

Homöopolare Bindung beim angeregten Wasserstoffmolekül.

Von **Egil A. Hylleraas**, zurzeit in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1928.)

Es wird die Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen berechnet, von denen das eine sich im Grundzustand, das andere im angeregten Zustand befindet. Es ergeben sich vier Lösungen, von denen zwei elastische Reflexion zeigen, zwei zur Molekülbildung führen. Diese beiden letzteren sind in den beiden Kernen symmetrisch, in den Elektronen aber die eine symmetrisch, die andere antisymmetrisch, entsprechend einem Para- und Orthoterm des H_2-Moleküls. Der Verlauf der Kurven zeigt eine Verkleinerung der Dissoziationsarbeit und Vergrößerung des Trägheitsmomentes gegenüber dem Grundzustand.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Wasserstoffatomen, die sich beide im Grundzustand befinden, ist von Heitler und London* mit Hilfe der Wellenmechanik untersucht worden. Die Ergebnisse sind für unser Verständnis der Natur der homöopolaren Bindung von außerordentlich großer Bedeutung. Sie konnten zeigen, daß es zwei Lösungen der Wellengleichung gibt, von denen die eine elastischer Abstoßung, die zweite einem Zusammentreten der beiden Atome zu einem Molekül entspricht. Das Auftreten zweier Lösungen ist charakteristisch für die neue Quantenmechanik und beruht auf gewissen Schwebungsphänomenen, die mit den Heisenbergschen Resonanzschwebungen nahe verwandt sind.

Es ist nun von Interesse, die Wechselwirkung angeregter Atome nach derselben Methode zu untersuchen. Da ein Überblick über die qualitativen Verhältnisse vorläufig am meisten interessiert, genügt es, den Fall zu betrachten, daß das eine Atom sich im Grundzustand, das andere im ersten Anregungszustand befindet. Das wesentlich Neue gegenüber dem Fall, daß beide Atome sich im Grundzustand oder auf gleicher Anregungsstufe befinden, besteht darin, daß außer der gewöhnlichen Austauschentartung der Elektronen noch eine Resonanzentartung hinzutritt, die darin besteht, daß entweder das erste Atom angeregt und das zweite im Grundzustand sein kann, oder das erste im Grundzustand, das zweite angeregt. (Der Fall, daß beide Atome auf verschiedenen höheren Anregungsstufen angeregt sind, würde qualitativ nichts Neues bringen und könnte, von zahlenmäßigen Rechnungen abgesehen, mit dem vorliegenden Fall gemeinsam behandelt werden.) Diese vierfache Entartung ergibt dann im

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

ganzen vier verschiedene Lösungen der Wellengleichung, die, wie sich zeigen wird, folgende Symmetrieverhältnisse bezüglich einer Vertauschung der beiden Elektronen und Kerne haben [vgl. Formel (6)]:

	Kerne	Elektronen
Ψ_1	symm.	symm.
Ψ_2	symm.	antisymm.
Ψ_3	antisymm.	symm.
Ψ_4	antisymm.	antisymm.

Die beiden ersten in den Kernen symmetrischen Lösungen führen zur Molekülbildung. Sie sind in den Elektronen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch und geben die dem Heliumspektrum entsprechende Aufspaltung in Singulett- und Tripletterm. Entsprechendes gilt für die beiden anderen Lösungen, die in den Kernen antisymmetrisch sind und zu einer elastischen Reflexion der Atome führen.

Störungsrechnung. Was die Rechnungen angeht, so kann ich mich kurz fassen, da sie ganz nach demselben Schema verlaufen, wie bei Heitler und London. Wir denken uns die Kerne in dem variablen Abstande 2γ voneinander festgehalten und bestimmen den zu jeder Lösung gehörigen Eigenwert, der uns die Energie des Systems als Funktion von γ gibt. Ziehen wir davon die Energie der beiden Atome, die sie haben, wenn sie voneinander unendlich entfernt sind, ab, so erhalten wir eine Größe E, die wir als die gegenseitige potentielle Energie der beiden Atome auffassen müssen.

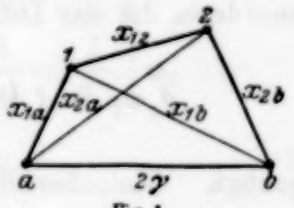


Fig. 1.

Die Wellengleichung* unseres Problems lautet, wenn wir als Längeneinheit $a_H/2$, als Energieeinheit Rh wählen**:

$$L[\psi] = \Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \left(\frac{\lambda}{4} - \frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{x_{1a}} + \frac{1}{x_{1b}} + \frac{1}{x_{2a}} + \frac{1}{x_{2b}} - \frac{1}{x_{12}}\right)\psi = 0. \quad (1)$$

$x_{1a}, x_{1b}, \ldots, 2\gamma$ sind dabei die verschiedenen Abstände in $a_H/2$ gemessen, deren Bedeutung aus Fig. 1 hervorgeht. Die Kerne sind mit a und b die Elektronen mit 1 und 2 bezeichnet. Δ_1 und Δ_2 sind die diesem

* Vgl. die zitierte Arbeit von Heitler und London, Gl. (1).

** Die Reduktion auf nur dimensionslose Größen ist für die Rechnung sehr bequem. Bezüglich der Ausführung dieser Reduktion will ich auf meine Arbeit über Helium, ZS. f. Phys. 48, 474, 1928, hinweisen. Ich verwende hier wie dort für den in diesem Maßstabe gemessenen Radiusvektor den Buchstaben x statt r.

Maßstabe entsprechenden Laplaceschen Operatoren im Koordinatenraum des ersten bzw. des zweiten Elektrons, in Polarkoordinaten geschrieben:

$$\Delta = \frac{1}{x^2}\frac{\partial}{\partial x}\left(x^2\frac{\partial}{\partial x}\right) + \frac{1}{x^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]. \quad (2)$$

Wir beschränken uns im folgenden auf kugelsymmetrische Wasserstoffeigenfunktionen*, welche lauten:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{1}{2n\,.\,n^{3/2}}e^{-\frac{x}{2n}}\frac{L_n'^{(x/n)}}{n!}, \quad (3)$$

wobei L_n' die erste Ableitung des n-ten Laguerreschen Polynoms bedeutet.

Denken wir uns nun zunächst, daß das eine Atom sich im Grundzustand, das zweite sich im ersten Anregungszustand befindet, so müssen wir dem Gesamtsystem die Eigenfunktion

$$\psi_1 = \varphi_1(x_{1a})\,\varphi_2(x_{2b}) \quad (4)$$

zuordnen, die der Differentialgleichung

$$\Delta_1\psi_1 + \Delta_2\psi_1 + \left(-\frac{1}{4} - \frac{1}{4\,.\,2^2} + \frac{1}{x_{1a}} + \frac{1}{x_{2b}}\right)\psi_1 = 0 \quad (5)$$

genügt. Gleichberechtigt mit dieser sind aber auch die weiteren drei Eigenfunktionen:

$$\psi_2 = \varphi_1(x_{1b})\,\varphi_2(x_{2a}),\ \psi_3 = \varphi_1(x_{2a})\,\varphi_2(x_{1b}),\ \psi_4 = \varphi_1(x_{2b})\,\varphi_2(x_{1a}), \quad (4\,a)$$

die aus der ersten durch Vertauschung der Kerne einerseits und Vertauschung der Elektronen andererseits hervorgehen. Diese Funktionen sind nicht zueinander orthogonal, wohl aber die Linearkombinationen:

$$\left.\begin{aligned} \Psi_1 &= \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4,\\ \Psi_2 &= \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4,\\ \Psi_3 &= \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4,\\ \Psi_4 &= \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4, \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

* Wir betrachten von der ersten Anregungsstufe der Einfachheit halber nur den kugelsymmetrischen S-Term, der an sich beim Wasserstoff mit einem P-Term entartet ist (nicht aber z. B. bei den Alkalien). Die Berücksichtigung dieses P-Terms würde noch zu weiteren Lösungen führen, deren Berechnung ziemlich kompliziert zu sein scheint. Die hier gefundenen Lösungen werden aber durch diese Entartung nicht verändert.

die die Lösungen nullter Näherung bilden. Man erkennt leicht, daß sie die früher (S. 151) behaupteten Symmetrieeigenschaften haben. Die zugehörigen Eigenwerte λ bestimmen wir durch die Forderungen

$$\left.\begin{aligned} &\int L[\psi_k]\,\psi_k\,d\tau_1\,d\tau_2 = 0, \quad k = 1, 2, 3, 4, \\ &d\tau_1 = x_1^2 \sin\vartheta_1\,dx_1\,d\vartheta_1\,d\varphi_1, \qquad d\tau_2 = x_2^2 \sin\vartheta_2\,dx_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2{}^{*}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Wir bezeichnen mit $a_{kk'}$ kurz die Integrale

$$a_{kk'} = \int L[\psi_k]\,\psi_{k'}\,d\tau_1\,d\tau_2 \quad (k = 1, 2, 3, 4; \quad k' = 1, 2, 3, 4).$$

Sie sind wegen der selbstadjungierten Form der Differentialgleichung in k und k' symmetrisch. Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen leitet man außerdem leicht die Beziehungen ab:

$$a_{11} = a_{22} = a_{33} = a_{44}, \quad a_{12} = a_{34}, \quad a_{13} = a_{24}, \quad a_{14} = a_{23}. \quad (8)$$

Man sieht daher ein, daß man statt (7) schreiben kann:

$$\int L[\psi_1]\,\psi_k\,d\tau_1\,d\tau_2 = 0. \quad (7\,a)$$

Nun ist wegen (5)

$$\begin{aligned} L[\psi_1] &= \left(\frac{\lambda}{4} + \frac{1+\frac{1}{4}}{4} - \frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{x_{1b}} + \frac{1}{x_{2a}} - \frac{1}{x_{12}}\right)\psi_1 \\ &= \left(\frac{E}{4} - \frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{x_{1b}} + \frac{1}{x_{2a}} - \frac{1}{x_{12}}\right)\psi_1, \end{aligned} \quad (9)$$

wenn wir $E = \lambda + 1 + \frac{1}{4}$ setzen. Das ist gerade die potentielle Energie der beiden Atome in Rh gemessen. Aus (7 a) ergibt sich, wenn man nach E auflöst, für die vier verschiedenen Fälle, die den vier Lösungen $\psi_1 \ldots \psi_4$ entsprechen:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \frac{2}{\gamma} - 4\,\frac{B_1 - C_1 + B_2 - C_2 + B_3 - C_3 + B_4 - C_4}{A_1 + A_2 + A_3 + A_4}, \\ E_2 &= \frac{2}{\gamma} - 4\,\frac{B_1 - C_1 + B_2 - C_2 - (B_3 - C_3) - (B_4 - C_4)}{A_1 + A_2 - A_3 - A_4}, \\ E_3 &= \frac{2}{\gamma} - 4\,\frac{B_1 - C_1 - (B_2 - C_2) + B_3 - C_3 - (B_4 - C_4)}{A_1 - A_2 + A_3 - A_4}, \\ E_4 &= \frac{2}{\gamma} - 4\,\frac{B_1 - C_1 - (B_2 - C_2) - (B_3 - C_3) + B_4 - C_4}{A_1 - A_2 + A_3 - A_4}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

* ϑ_1 und ϑ_2 sind keine bestimmten, der Fig. 1 direkt zu entnehmenden Winkel, man legt vielmehr den Nullpunkt gerade so, daß für jeden Fall die Integration am leichtesten ausführbar ist.

wobei

$$\left.\begin{aligned} A_k &= \int \psi_1 \psi_k \, d\tau_1 \, d\tau_2, \\ B_k &= \int \left(\frac{1}{x_{1b}} + \frac{1}{x_{2a}}\right) \psi_1 \psi_k \, d\tau_1 \, d\tau_2, \\ C_k &= \int \frac{\psi_1 \psi_k}{x_{12}} \, d\tau_1 \, d\tau_2 \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

sind.

Auswertung der Integrale. Bei der Berechnung der Integrale empfiehlt es sich, in einigen Fällen Polarkoordinaten, in anderen Fällen elliptische Koordinaten einzuführen, indem man als gemeinsame Brennpunkte der konfokalen Rotationsellipsoide und Hyperboloide die beiden Kerne nimmt. Es ist dann

$$\left.\begin{aligned} x_{1a} &= \gamma(\xi_1 - \eta_1), \quad x_{1b} = \gamma(\xi_1 + \eta_1), \\ x_{2a} &= \gamma(\xi_2 - \eta_2), \quad x_{2b} = \gamma(\xi_2 + \eta_2), \\ d\tau_1 &= x_{1a}^2 \, dx_{1a} \sin\vartheta_{1a} \, d\vartheta_{1a} \, d\varphi_1 = x_{1b}^2 \, dx_{1b} \sin\vartheta_{1b} \, d\vartheta_{1b} \, d\varphi_1 \\ &= \gamma^3(\xi_1^2 - \eta_1^2) \, d\xi_1 \, d\eta_1 \, d\varphi_1, \\ d\tau_2 &= x_{2a}^2 \, dx_{2a} \sin\vartheta_{2a} \, d\vartheta_{2a} \, d\varphi_2 = x_{2b}^2 \, dx_{2b} \sin\vartheta_{2b} \, d\vartheta_{2b} \, d\varphi_2 \\ &= \gamma^3(\xi_2^2 - \eta_2^2) \, d\xi_2 \, d\eta_2 \, d\varphi_2. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Es ist weiter

$$\left.\begin{aligned} \psi_1^2 &= \varphi_1^2(x_{1a}) \varphi_2^2(x_{2b}), \\ \psi_1 \psi_2 &= \varphi_1(x_{1a}) \varphi_1(x_{1b}) \varphi_2(x_{2a}) \varphi_2(x_{2b}), \\ \psi_1 \psi_3 &= \varphi_2(x_{1a}) \varphi_2(x_{1b}) \varphi_1(x_{2a}) \varphi_2(x_{2b}), \\ \psi_1 \psi_4 &= \varphi_1(x_{1a}) \varphi_2(x_{1a}) \varphi_1(x_{2b}) \varphi_2(x_{2b}). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Die Berechnung der Integrale A_k und B_k bietet keine Schwierigkeiten, da die Integrationen nach $d\tau_1$ und $d\tau_2$ unabhängig voneinander ausgeführt werden können. Die A_k können wir interpretieren als das Produkt der Gesamtladungen zweier Ladungsverteilungen, die B_k als das Produkt der einen Gesamtladung und des Potentials der zweiten Ladungsverteilung auf eine Einheitsladung im Punkt a bzw. b. Die C_k dagegen bedeuten die gegenseitige potentielle Energie der beiden Ladungsverteilungen; von diesen lassen sich nur C_1 und C_4 elementar berechnen. Bei C_2 und C_3 stößt man dagegen auf das schwierige Problem, die potentielle Energie zweier konfokaler Rotationsellipsoide zu berechnen, deren Flächenladung außerdem nicht konstant ist. Heitler und London haben ein entsprechendes Integral, wo zwar die Flächenladung auf den Ellipsoiden konstant ist, in der Weise berechnet, daß sie die Ellipsoide durch Kugeln ersetzen. Das bedeutet, daß man das Potential des inneren Ellipsoids so

berechnet, als wäre die Ladung gleichmäßig auf die beiden Brennpunkte verteilt. Die genaueren Berechnungen von Sugiura* haben diese Methode als eine wenigstens für die qualitativen Verhältnisse brauchbare Annäherung bestätigt. Auch bei C_2, wo die Ladungsverteilungen zu den Brennpunkten symmetrisch sind, dürfte diese Methode ausreichen, dagegen würde sich bei C_3, wo die Ladungsverteilungen der Ellipsoide nicht mehr symmetrisch sind, bei größeren γ ein erheblicher Fehler bemerkbar machen. Durch physikalische Überlegungen bin ich daher dazu geführt, das Potential des inneren Ellipsoids so zu berechnen, als befände sich die Ladung der linken Hälfte im linken Brennpunkt, die der rechten Hälfte im rechten Brennpunkt. Die Abschätzungen nähern sich bei $\gamma \to 0$ immer mehr dem exakt richtigen Wert, bei größeren γ dagegen dürften die in Fig. 2 angegebenen Kurven kaum noch richtig bleiben. (Die Aufspaltung zwischen Ψ_1 und Ψ_2 sowie zwischen Ψ_3 und Ψ_4 ist wohl zu groß.)

Für die Integrale ergaben sich folgende Ausdrücke:

$$
\left.\begin{aligned}
A_1 &= 1,\\
B_1 &= \frac{1}{2\gamma} - e^{-2\gamma}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2\gamma}\right) + \frac{1}{2\gamma} - e^{-\gamma}\left(\frac{\gamma^2}{16} + \frac{\gamma}{8} + \frac{3}{8} + \frac{1}{2\gamma}\right),\\
C_1 &= \frac{1}{2\gamma} - e^{-2\gamma}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2\gamma}\right) - \left\{\left(\frac{64}{81\gamma} - \frac{2}{9}\right)e^{-2\gamma} - \left(\frac{64}{81\gamma} - \frac{38}{27} + \frac{2}{9}\gamma - \frac{\gamma^2}{9}\right)e^{-\gamma}\right\},\\
A_2 &= e^{-\frac{3}{2}\gamma}\left(1 + \gamma + \frac{\gamma^2}{3}\right)\left(1 + \frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma^2}{12} + \frac{\gamma^4}{240}\right),\\
B_2 &= e^{-\frac{3}{2}\gamma}\left(1 + \frac{\gamma}{2} + \frac{\gamma^2}{12} + \frac{\gamma^4}{240}\right)\left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma}{2}\right) + e^{-\frac{3}{2}\gamma}\left(1 + \gamma + \frac{\gamma^2}{3}\right)\\
&\qquad \left(\frac{1}{8} + \frac{\gamma}{16} - \frac{\gamma^2}{64} + \frac{\gamma^3}{192}\right),\\
C_2 &\approx \frac{1}{16}e^{-\frac{3}{2}\gamma}\left[\frac{136}{81} + \frac{68}{27}\gamma + \frac{136}{81}\gamma^2 + \frac{8}{27}\gamma^3 - \frac{7}{162}\gamma^4 + \frac{4}{135}\gamma^5\right],\\
A_3 &= \frac{512}{729}\left[e^{-\frac{\gamma}{2}}\left(\frac{64}{\gamma} - 22 + 3\gamma\right) - e^{-\gamma}\left(\frac{64}{\gamma} + 10\right)\right]^2,\\
B_3 &= \frac{32}{729}\left[e^{-\frac{\gamma}{2}}\left(\frac{64}{\gamma} - 22 + 3\gamma\right) - e^{-\gamma}\left(\frac{64}{\gamma} + 10\right)\right]\\
&\qquad \left[e^{-\gamma}\left(\frac{32}{\gamma} + 30\right) - e^{-\frac{\gamma}{2}}\left(\frac{32}{\gamma} + 18 - 9\gamma\right)\right],\\
C_3 &\approx J_1 + J_2,
\end{aligned}\right\} \quad (14)
$$

* Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927.

$$
\left.
\begin{aligned}
J_1 &= \frac{e^{-\frac{3}{2}\gamma}}{729}\left\{\left(\frac{4}{\gamma}\right)^2 \operatorname{Sin}^2\frac{\gamma}{4}\left(\frac{189}{8}\gamma^4-\frac{765}{4}\gamma^3-\frac{2757}{2}\gamma^2-39996\gamma-11880\right)\right.\\
&\quad+\frac{4}{\gamma}\operatorname{Sin}\frac{\gamma}{4}\operatorname{Cos}\frac{\gamma}{4}\left(189\gamma^3-1800\gamma^2+8148\gamma+21560\right)\\
&\quad\left.+\operatorname{Cos}^2\frac{\gamma}{4}\left(378\gamma^2-4140\gamma-9672\right)\right\},\\
J_2 &= \frac{e^{-\frac{3}{2}\gamma}}{36}\left[\frac{1}{\gamma}\operatorname{Cos}\frac{\gamma}{4}-\frac{1}{\gamma}\right]\left\{\operatorname{Cos}\frac{\gamma}{4}\left(\frac{56}{3}\gamma^3-\frac{2384}{9}\gamma^2+\frac{15872}{9}\gamma-\frac{263168}{27}\right)\right.\\
&\quad\left.-\frac{4}{\gamma}\operatorname{Sin}\frac{\gamma}{4}\left(-\frac{14}{9}\gamma^4+\frac{76}{3}\gamma^3-\frac{3112}{9}\gamma^2+\frac{15872}{9}\gamma-\frac{263186}{27}\right)\right\}\\
&\quad+\frac{e^{-\frac{3}{2}\gamma}}{36}\gamma\left\{\frac{4}{\gamma}\operatorname{Sin}\frac{\gamma}{4}\left(-\frac{\gamma^3}{6}+\frac{41}{9}\gamma^2-\frac{152}{3}\gamma+\frac{2768}{9}\right)\right.\\
&\qquad\qquad\left.-\operatorname{Cos}\frac{\gamma}{4}\left(2\gamma^2-\frac{152}{3}\gamma+\frac{2768}{9}\right)\right\}\\
&\quad+\frac{e^{-\frac{3}{2}\gamma}}{36}\operatorname{Sin}\frac{\gamma}{4}\left\{\operatorname{Cos}\frac{\gamma}{4}\left(\frac{56}{3}\gamma^2-\frac{3856}{9}\gamma+\frac{66016}{27}\right)\right.\\
&\quad\left.-\frac{4}{\gamma}\operatorname{Sin}\frac{\gamma}{4}\left(-\frac{14}{9}\gamma^3+\frac{1052}{27}\gamma^2-\frac{3856}{9}\gamma+\frac{66016}{27}\right)\right\},\\
A_4 &= 0,\quad B_4 = 0,\quad C_4 = \frac{e^{-\frac{3}{2}\gamma}}{729}\left(8+12\gamma+6\gamma^2-\frac{9}{10}\gamma^4\right).
\end{aligned}
\right\}\quad(14)
$$

Tabelle 1 zeigt die Werte der Integrale für verschiedene Werte von γ, die wegen $2\gamma\cdot a_H/2 = \gamma a_H$ (vgl. Fig. 1) gleich den Abstand der Kerne in a_H gemessen angibt.

Tabelle 1.

$\gamma =$	0	1	2	3	4
A_1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
A_2	1,0000	0,8265	0,5172	0,2790	0,1383
A_3	0,0000	0,0035	0,0287	0,0629	0,0792
A_4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$B_1 - C_1$	0,5201	0,3722	0,2407	0,1668	0,1268
$B_2 - C_2$	0,5201	0,3621	0,1786	0,0815	0,0317
$B_3 - C_3$	− 0,0110	− 0,0114	0,0002	0,0145	0,0195
$B_4 - C_4$	− 0,0110	− 0,0077	− 0,0028	− 0,0004	0,0003

Es ist nun leicht, nach Gleichung (10) aus diesen Größen die potentielle Energie zu berechnen. Die so erhaltenen Werte sind in Volt umgerechnet und werden in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2. Potentielle Energie in Volt.

$\gamma =$	0	1	2	3	4
E_1	∞	6,27	— 0,96	— 1,56	— 1,16
E_2	∞	4,69	— 1,80	— 1,40	— 0,32
E_3	∞	25,10	6,63	2,10	0,19
E_4	∞	22,67	6,48	3,23	1,52

In Fig. 2 ist die potentielle Energie graphisch dargestellt. Die vier oberen Kurven bedeuten die vier berechneten Wechselwirkungsenergien $E_1 \dots E_4$. Die punktierten Kurven stellen jeweils den Mittelwert zwischen Singulett und Triplett dar. Die beiden unteren Kurven beziehen sich auf die potentielle Energie zweier unangeregter Wasserstoffatome; sie sind der Arbeit von Heitler und London entnommen. Entsprechend der Anregungsspannung des H-Atoms $\left(\frac{3}{4} Rh = 10{,}15 \text{ Volt}\right)$ liegen sie um 10,15 Volt tiefer.

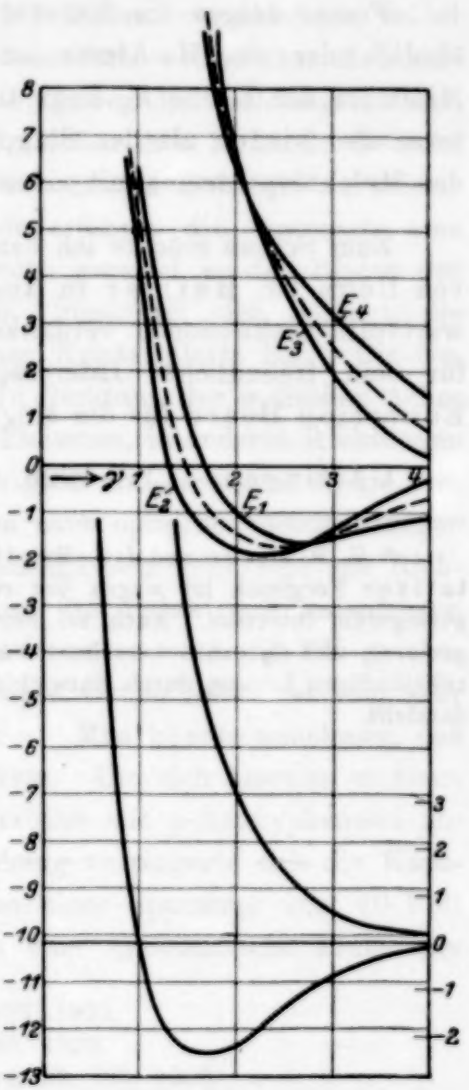


Fig. 2.

Diskussion des Resultats. Wie man sieht, ergeben die Lösungen Ψ_1 und Ψ_2 Molekülbildung, Ψ_3 und Ψ_4 dagegen elastische Reflexion. Die Molekülbildung wird also von denjenigen Lösungen bewerkstelligt, die in den Kernen symmetrisch sind. Die eine von ihnen ist auch in den Elektronen symmetrisch (Singulettsystem), die andere dagegen antisymmetrisch (Triplettsystem). Die von F. London* ausgesprochene Vermutung, die homöopolare Molekülbildung beruhe im wesentlichen auf der symmetrischen Verknüpfung zweier Valenz-

* ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928.

elektronen, kann also für die angeregten Molekülzustände nicht richtig sein. Sie dürfte aber für den Grundzustand das Wesentliche treffen, weil hier die Vertauschung der Elektronen und Vertauschung der Kerne auf dasselbe hinauskommt.

Wir vergleichen noch die Potentialkurven des angeregten Wasserstoffmoleküls mit denen des Grundzustands. Man sieht, daß durch die Anregung die Dissoziationsarbeit des Moleküls verkleinert, das Trägheitsmoment vergrößert wird, beides in Übereinstimmung mit der Erfahrung* und allgemeinen von J. Franck öfters ausgesprochenen Vermutungen. Parallel der Vergrößerung des Trägheitmomentes geht auch die deutliche Verflachung der Kurven in der Umgebung des Minimums, die eine Verkleinerung der Oszillationsquanten bedeutet.

Ferner zeigen die Kurven, daß die Termordnung des H_2-Moleküls ähnlich der des He-Atoms ist (Singulett- und Triplettsystem). Das Minimum der Kurve E_2 liegt tiefer als das der Kurve E_1, der Triplettterm also tiefer als der Singuletterm, wie ebenfalls aus der Analogie des Molekülspektrums mit einem Edelgasspektrum zu erwarten war.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß ich die Arbeit auf Anregung von Herrn Dr. Heitler in Angriff genommen habe, und ihm mehrere wertvolle Diskussionen verdanke. Auch Herrn Prof. Born möchte ich für sein freundliches Interesse danken, sowie dem International Education Board für die Möglichkeit, in Göttingen zu arbeiten.

Göttingen, 4. Juli 1928.

---

* G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926. Ein quantitativer Vergleich ist wegen der relativ groben Abschätzung der Integrale von geringerem Interesse. Auch sei hervorgehoben, daß, wenn auch die beiden Integrale C_2 und C_3 exakt berechnet wären, die Lösung nur die erste Näherung einer vollständigen Lösung durch Entwicklung nach einem vollständigen Funktionsystem darstellt.

Über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante der Körper in nematischer Phase (flüssige Kristalle).

Von **Mieczysław Jeżewski** in Krakau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Es wurden Messungen der Dielektrizitätskonstanten von p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol in nematischer Phase im elektrostatischen Felde von 0 bis ungefähr 1000 V/cm ausgeführt. Es wird eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante gefunden, welche mit der Intensität des Feldes wächst, um asymptotisch einem Grenzwert zuzustreben.

1. Es ist bekannt, daß Körper, welche sich in nematischer Phase (nach der Terminologie von Friedel)* befinden, verschiedene, selbst eigentümliche Eigenschaften haben. Insbesondere weisen ihre Moleküle sehr starke Anisotropie auf. Wie aus optischen Beobachtungen folgt, auch nach der Theorie von Ornstein**, bilden ihre Moleküle Gebiete, welche die optischen Eigenschaften der einachsigen Kristalle aufweisen. Im genügend starken magnetischen Felde erfahren die Aggregate eine Drehung, und ihre optischen Achsen werden parallel zu den Linien des Magnetfeldes gestellt. Dann bildet die Flüssigkeit eine Schicht, die optisch die Eigenschaften einer homogenen Kristallplatte hat. Die Gebiete sind auch dielektrisch anisotrop. In Richtung der optischen Achse ist die Dielektrizitätskonstante (DK) am kleinsten, in anderen Richtungen größer***. Die Differenzen sind ziemlich groß und erreichen einige Prozente. Im elektrostatischen Felde werden nach optischen Beobachtungen die optischen Achsen der nematischen Flüssigkeiten senkrecht zur Richtung der Kraftlinien gestellt****. Wenn die dielektrisch anisotropen Gebiete sich im elektrischen Felde orientieren, so muß die DK solcher Flüssigkeiten im starken Felde eine andere Größe haben als im sehr schwachen oder bei Abwesenheit des Feldes. Man könnte annehmen, daß die DK im starken Felde größer sein müßte. Um sich hiervon zu überzeugen, habe ich die entsprechenden Versuche mit p-Azoxyphenetol zusammengestellt, aber zu meiner Überraschung verringerte sich die Kapazität des Kondensators beim Einschalten einer Spannung von 40 Volt an den Belegungen. Dann begann ich eine systematische Reihe der

* G. Friedel, Ann. de phys. (9) **18**, 273, 1922.
** L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.
*** Mieczysław Jeżewski, ZS. f. Phys. **40**, 153, 1926.
**** G. Friedel, a. a. O., S. 378.

Messungen, um den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die DK von Flüssigkeiten in nematischer Phase zu erforschen.

2. Die Methode. Die von mir angewandte Methode war die Resonanzmethode, nach welcher ich schon acht Jahre verschiedene Messungen ausführte*. Vor einem Jahre habe ich eine neue, verbesserte Apparatur zusammengestellt, die ich in einer nachfolgenden Arbeit ausführlich beschreiben werde. Die neue Methode gestattet eine Änderung der Kapazität um 0,011 bis 0,007 elst. Einh. zu beobachten und arbeitete viele Monate ohne irgendwelche Störung. Das Schema des Meßkreises ist in Fig. 1 dargestellt.

Auf eine Schleife L_1 von 21 cm Durchmesser wirkt ein kleiner Röhrensender (Wellenlänge 120 m). Die Spule L_2 (20 Windungen) wirkt auf einen aperiodischen Kreis mit Detektor und Saitengalvanometer. Der veränderliche Kondensator C_1 ist ein Präzisionskondensator von Spindler & Hoyer in Göttingen. Seine Kapazität kann sich in den Grenzen von 100 bis 300 $\mu\mu$F ändern. Die Änderungen werden mit Hilfe einer Halbkreis-Millimeterskale von 100 cm Radius und Fernrohr mit Okularnonius abgelesen (1 mm der Skale = 0,0377 elst. Einh.). Die Skale ist vor den Messungen mit einem Präzisionszylinderkondensator von Leybolds Nachfolger (mit Prüfungsschein von Phys.-Techn. Reichsanstalt) in elektrostatischen Einheiten geeicht worden. Parallel zum Kondensator C_1 ist der Meßkondensator C_3 in Reihe mit dem Blockkondensator C_2 von 0,1 μF Kapazität geschaltet. Parallel zum Kondensator C_2 kann man eine kleine Akkumulatorenbatterie B (von Klingelfuß in Basel) anlegen. Zum Ein- und Ausschalten der Batterie B dient ein Kupferstift, der durch eine kleine Verschiebung (2 bis 3 mm) in das Schälchen mit Quecksilber, das eine Elektrode der Batterie bildet, getaucht wird. Jede größere Bewegung der verbindenden Drähte muß vermieden werden, weil die Methode so empfindlich ist, daß man jede, auch die kleinste Verschiebung (z. B. von 1 mm und weniger) insbesondere bei parallelen Drähten im Galvanometer beobachten kann. Vor den endgültigen Messungen habe ich mich durch

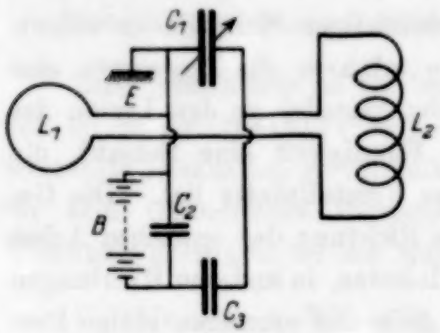


Fig. 1.

* Mieczysław Jeżewski, Journ. de phys. (6) **3**, 293, 1922; (6) **5**, 59, 1924; ZS. f. Phys. **40**, 153, 1926; **43**, 442, 1927; **48**, 123, 1928.

entsprechende Versuche überzeugt, daß man für die gemessene Kapazität dieselben Resultate mit ein- und ausgeschalteter Batterie bekommt. Für die Versuche diente der Meßkondensator mit Luft, Benzol und mit p-Azoxyphenetol in amorpher Phase gefüllt. Der Meßkondensator war mit kleinen Verbesserungen so konstruiert wie der in einer früheren Arbeit* beschriebene. Der Trog war etwas breiter, so daß der mittlere Abstand zwischen den Belegungen 2,1 mm betrug.

Der Meßkondensator befand sich in dem schon früher gebauten Thermostaten**. Da beim Einschalten der Batterie die Temperatur im Kondensator wegen der wenn auch sehr kleinen Leitfähigkeit der benutzten chemischen Verbindungen zunahm, mußte ich auf die Anwendung eines Thermoregulators verzichten. Die Temperatur wurde mit einem entsprechenden Rheostat reguliert. Für die Temperaturmessungen diente ein Eisen-Konstantan-Thermoelement mit Kompensationsapparat von Siemens & Halske (nach Raps). Die eine Verbindungsstelle befindet sich im Ausschnitt der inneren Platte, ungefähr in der Mitte des gefüllten Teiles des Kondensators, die zweite wurde in einem versilberten Vakuummantelgefäß in Eis gebettet.

Die Einstellungen des veränderlichen Kondensators C_1 waren gewöhnlich auf 0,3 bis 0,2 mm der Skale (0,011 bis 0,007 elst. Einh.) genau. Da die Kapazität des Meßkondensators C_3 mit den verwendeten Flüssigkeiten ungefähr 1500 mm (56,6 elst. Einh.) war, hätte die Genauigkeit einer Messung 0,02 % betragen müssen. Wegen der kleinen Temperaturschwankungen, kleinen Schwingungen der verbindenden Drähte (obwohl es starre, 1,5 mm dicke Bronzedrähte waren), die durch den Elektromotor, der den Rührer im Thermostat betätigte, erzeugt wurden, und wegen der unvermeidlichen kleinen Verschiebungen der verbindenden Drähte beim Ein- und Ausschalten des Meßkondensators nach der Batterie war der mittlere Fehler größer und betrug 0,08 %. Der Meßkondensator war mit Benzol, dessen DK (2,299 bei Temperatur 17,3°) nach derselben Methode aber im Kondensator, der die absolute Messung (Nernst)*** gestattete, gemessen wurde, geeicht, so daß ich die absoluten Werte der DK der untersuchten Körper geben kann. Natürlich enthalten die absoluten Werte den Fehler der Kapazitätsmessung des leeren Meßkondensators, den der Messung der DK von Benzol und den Fehler, der von der Ursache herrührt, daß die

* M. Jeżewski, ZS. f. Phys. **40**, 153, 1926.

** Derselbe, a. a. O.

*** B. B. Turner, ZS. f. phys. Chem. **35**, 391, 1900; M. Jeżewski, Journ. de phys. (6) **3**, 302, 1922.

Höhe des Benzols im Meßkondensator nicht genau der Höhe des p-Azoxyanisols und des p-Azoxyphenetols entspricht. Deshalb kann ich den absoluten Werten nicht eine größere Genauigkeit als 1 % zuschreiben. Die so gefundenen Werte der DK sind gegenüber den vor zwei Jahren gefundenen* etwas kleiner, die Differenz übersteigt jedoch nicht den Fehler der damals ausgeführten Messungen (3 %).

3. Die Resultate. Für die Messungen dienten p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol, zwei typische Verbindungen, die nematische Phase haben. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Spannungen ausgeführt. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Resultate der Messungen.

Tabelle 1. p-Azoxyphenetol.

Spannung zwischen den Belegungen des Kondensators in Volt	Intensität des Kraftfeldes in V/cm	Kapazität des mit Flüssigkeit gefüllten Teiles des Kondensators in mm der Skale	Dielektrizitätskonstante ε	Verkleinerung der DK	Verkleinerung der DK in %
		a) Temperatur 140,6° C.			
0	0	1244,0	4,950	—	—
20,0	95	1236,6	4,921	0,029	0,59
40,0	190	1227,5	4,885	0,065	1,31
80,6	384	1210,4	4,817	0,133	2,69
121,6	579	1195,8	4,758	0,192	3,88
162,3	773	1191,1	4,740	0,210	4,24
		b) Temperatur 149,4° C.			
0	0	1241,8	4,932	—	—
20,0	95	1234,1	4,901	0,031	0,63
40,0	190	1228,7	4,880	0,052	1,05
80,6	384	1212,9	4,817	0,115	2,33
121,6	579	1204,8	4,785	0,147	2,98
162,3	773	1201,7	4,772	0,160	3,24
		c) Temperatur 159,5° C.			
0	0	1241,0	4,919	—	—
20,0	95	1235,1	4,895	0,024	0,49
40,0	190	1231,1	4,879	0,040	0,81
80,6	384	1222,4	4,845	0,074	1,50
121,6	579	1216,4	4,821	0,098	1,99
162,3	773	1210,5	4,798	0,121	2,46
		d) Temperatur 169,7° C (amorphe Phase).			
0	0	1226,6	4,852	—	—
162,3	773	1226,6	4,852	0,000	0,00
		e) Temperatur 178,0° C.			
0	0	1216,8	4,804	—	—
162,3	773	1217,1	4,805	0,00	0,00

* M. Jeżewski, ZS. f. Phys. **40**, 156, 1926.

Tabelle 2. p-Azoxyanisol.

Spannung zwischen den Belegungen des Kondensators in Volt	Intensität des Kraftfeldes in V/cm	Kapazität des mit Flüssigkeit gefüllten Teiles des Kondensators in mm der Skale	Dielektrizitätskonstante ε	Verkleinerung der DK	Verkleinerung der DK in %
		a) Temperatur 120° C.			
0	0	1523,1	5,287	—	—
20,2	96	1504,1	5,221	0,066	1,25
40,6	193	1494,8	5,188	0,099	1,86
81,5	388	1484,8	5,154	0,133	2,51
122,0	581	1480,4	5,138	0,149	2,80
162,8	775	1478,9	5,133	0,154	2,90
203,4	969	1478,3	5,131	0,156	2,94
		b) Temperatur 126° C.			
0	0	1513,8	5,249	—	—
20,2	96	1498,0	5,194	0,055	1,04
40,6	193	1492,1	5,174	0,075	1,43
81,5	388	1484,9	5,149	0,100	1,91
122,0	581	1481,2	5,136	0,113	2,15
162,8	775	1478,9	5,128	0,121	2,30
203,4	969	1477,8	5,124	0,125	2,38
		c) Temperatur 132° C.			
0	0	1507,5	5,222	—	—
20,2	96	1493,8	5,174	0,048	0,91
40,6	193	1491,0	5,165	0,057	1,09
81,5	388	1485,6	5,146	0,076	1,45
122,0	581	1483,0	5,137	0,085	1,62
162,0	775	1481,8	5,133	0,089	1,70
203,4	969	1482,1	5,134	0,088	1,68
		d) Temperatur 138,7° C (amorphe Phase).			
0	0	1505,1	5,206	—	—
203,4	969	1502,2	5,196	0,010	0,19
		e) Temperatur 140,4° C.			
0	0	1501,7	5,194	—	—
203,4	969	1499,1	5,185	0,009	0,17

Die Messungen zeigen, daß die DK des p-Azoxyphenetols und p-Azoxyanisols im elektrostatischen Felde kleiner als bei Abwesenheit des Feldes ist. Nach Ausschalten der Batterie B kehrte die DK immer zum ursprünglichen Wert zurück. Die Verkleinerung wächst mit der Intensität des Feldes und strebt einem Grenzwert zu (Fig. 2 und 3). Von ungefähr 800 V/cm ab ändert sich die DK mit Zunahme des Feldes sehr wenig. Die Verkleinerung der DK nimmt mit wachsender Temperatur ab (Fig. 2 und 3). In amorpher Phase bei p-Azoxyphenetol hat das elektrostatische Feld keinen Einfluß auf die DK. Bei p-Azoxyanisol bekam ich eine kleine Differenz (0,18 %, Tabelle 2, d und e) zwischen

der DK im Felde und ohne Feld. Es ist möglich, daß die kleine obere Schicht etwas niedrigere Temperatur hatte, so daß sie sich noch in nematischer Phase befand. Diese Differenz, obwohl deutlich, übersteigt aber den Meßfehler recht wenig.

Gleichzeitig mit der Verkleinerung der DK nimmt die Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen zu. Diese Änderungen der Leitfähigkeit

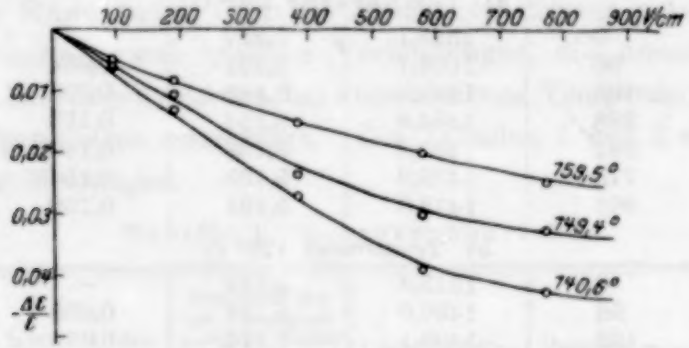


Fig. 2. p-Azoxyphenetol.

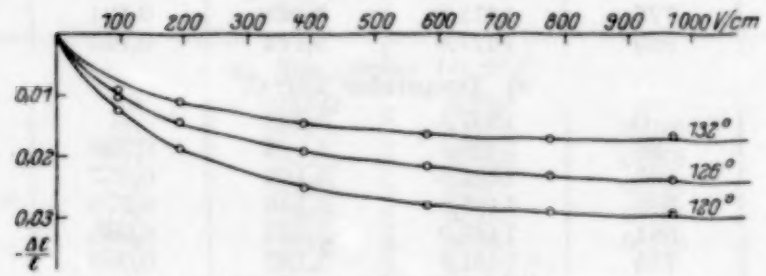


Fig. 3. p-Azoxyanisol.

konnte ich nicht messen; da aber mit Zunahme der Leitfähigkeit die Höhe der Resonanzkurve abnimmt, konnte ich ihre Änderungen beobachten. Die Leitfähigkeit nimmt zu mit der Intensität des Feldes, um ähnlich wie die DK einem Grenzwert zuzustreben. Die Vergrößerung der Leitfähigkeit nimmt mit wachsender Temperatur ab.

Dem Kultusministerium spreche ich für die Mittel, welche mir die Anschaffung der Präzisionskondensatoren ermöglichten, Herrn Professor K. Zakrzewski für den zur Verfügung gestellten Kompensationsapparat meinen besten Dank aus.

Kraków, Physikalisches Institut der Bergakademie.

Beweis des Adiabatensatzes.

Von **M. Born** und **V. Fock** in Göttingen.

(Eingegangen am 1. August 1928.)

Der Adiabatensatz in der neuen Quantenmechanik wird für den Fall des Punktspektrums in mathematisch strenger Weise bewiesen, wobei er sich auch bei einer vorübergehenden Entartung des mechanischen Systems als gültig erweist.

In der alten Quantenmechanik besagte der von Ehrenfest aufgestellte Adiabatensatz, daß die gequantelten Wirkungsvariablen $J = nh$ gegenüber einer unendlich langsamen (adiabatischen) Änderung des mechanischen Systems invariant sind*. Daraus konnte man folgern, daß, falls das System vor der adiabatischen Änderung in einem durch bestimmte Quantenzahlen charakterisierten Zustand sich befand, sein Zustand nach der Änderung durch dieselben Quantenzahlen charakterisiert ist.

Analoges besagt der Adiabatensatz auch in der neuen Quantenmechanik. Numeriert man die Zustände eines Systems mit den Nummern der entsprechenden Energieniveaus, so behauptet der Adiabatensatz, daß, falls das System sich anfangs in einem Zustand mit einer bestimmten Nummer befand, bei einer adiabatischen Änderung die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Systems in einen Zustand mit einer anderen Nummer unendlich klein ist, trotzdem die Energieniveaus nach der Änderung sich von ihren Anfangswerten um endliche Größen unterscheiden können.

Der Adiabatensatz ist in die neue Quantenmechanik von einem der Verfasser** bereits im Jahre 1926 übertragen worden. Jedoch ist sowohl der ursprüngliche als auch der von Fermi und Persico*** gegebene Beweis mathematisch nicht einwandfrei. Beide Beweise beziehen sich nur auf den Fall, wo während der adiabatischen Änderung keine der Frequenzen verschwindet, d. h. keine Entartung eintritt. Es fehlte also die Verallgemeinerung, welche der von Laue**** für die alte Quantenmechanik entspräche.

---

* Die Literatur über den Adiabatensatz in der alten Quantenmechanik ist im Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit angegeben.

** M. Born, Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926.

*** E. Fermi und F. Persico, Il prinzipio delle adiabatiche e la nozione de forza vivo nella nuova meccanica ondulatoria. Lincei Rend. (6) **4**, 452—457, 1926.

**** M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 619, 1925.

In dieser Arbeit wird versucht, einen in mathematischer Hinsicht befriedigenderen und allgemeineren Beweis dieses Satzes zu geben.

§ 1. Wir betrachten ein mechanisches System, dessen Energieoperator H die Zeit explizite enthält und mit der Zeit langsam veränderlich ist. Die Langsamkeit der Veränderung bringen wir dadurch zum Ausdruck, daß wir die Abhängigkeit von der Zeit in der Form

$$H = H(s); \quad s = \frac{t}{T} \tag{1}$$

ansetzen, wo T ein großer Parameter von der Dimension der Zeit ist und die Ableitungen nach s der Koeffizienten im Operator H und seiner Eigenfunktionen endlich bleiben sollen.

Die Eigenfunktionen des Operators $H(s)$ seien

$$\varphi_1(q, s), \quad \varphi_2(q, s), \ldots$$

Sie genügen also der Gleichung

$$H(s)\,\varphi_n(q, s) = W_n(s)\,\varphi_n(q, s). \tag{2}$$

Da in dieser Gleichung auch die Zeit (als Parameter) auftritt, können die willkürlichen Phasenfaktoren der Eigenfunktionen die Zeit enthalten. Wir wollen diese Phasenfaktoren durch die Forderung* festlegen, daß jede der Eigenfunktionen zu ihrer Ableitung nach der Zeit t (und also auch nach dem Parameter s) orthogonal ist

$$\int \varphi_n^*(q, s)\,\frac{\partial \varphi_n}{\partial s}\,\varrho(q)\,dq = 0 \tag{3}$$

[$\varrho(q)$ Dichtefunktion im q-Raum]. Dann sind die Eigenfunktionen bis auf konstante Phasenfaktoren bestimmt.

Neben den Eigenfunktionen des Energieoperators betrachten wir ein System von Funktionen

$$\psi_1(q, t), \quad \psi_2(q, t), \ldots,$$

die der Schrödingerschen Gleichung

$$H\psi_n + \frac{h}{2\pi i}\,\frac{\partial \psi_n}{\partial t} = 0 \tag{4}$$

genügen und für $t = 0$ mit den φ_n zusammenfallen:

$$\psi_n(q, 0) = \varphi_n(q, 0). \tag{5}$$

Das Funktionensystem $\psi_n(q, t)$ ist für alle t vollständig, normiert und orthogonal*.

* V. Fock, Über die Beziehung zwischen den Integralen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen und der Schrödingerschen Wellengleichung. Anhang, ZS. f. Phys. **49**. 323, 1928.

§ 2. Wir gehen nun von den Eigenfunktionen zu den Matrizen über. Die Matrizen können wir mit Hilfe eines jeden der drei eingeführten vollständigen Funktionensysteme

$$\psi_n(q, 0) = \varphi_n(q, 0) \tag{a}$$

oder

$$\varphi_n(q, s) \tag{b}$$

oder

$$\psi_n(q, t) \tag{c}$$

darstellen. Den mit Hilfe von (a) dargestellten Matrizen fügen wir oben den Index ^{0} an, den mit (b) dargestellten den Index ^{s} und die mit (c) dargestellten schreiben wir ohne Index. Z. B. schreiben wir

$$H^0_{m\,n} = \int \varphi^*_m(q, 0)\, H(0)\, \varphi_n(q, 0)\, \varrho\, dq, \tag{6 a}$$

$$W_n \delta_{n\,m} = H^s_{m\,n} = \int \varphi^*_m(q, s)\, H(s)\, \varphi_n(q, s)\, \varrho\, dq, \tag{6 b}$$

$$H_{m\,n} = \int \psi^*_m(q, t)\, H(s)\, \psi_n(q, t)\, \varrho\, dq. \tag{6 c}$$

Die Darstellung (a) charakterisiert sich dadurch, daß konstante (zeitfreie) Operatoren durch konstante Matrizen ausgedrückt werden, die Darstellung (b) dadurch, daß die Energiematrix die Diagonalform hat, und die Darstellung (c) dadurch, daß die Bewegungsgleichungen gelten:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{2\pi i}{h}(Hq - qH), \\ \dot{p} &= \frac{2\pi i}{h}(Hp - pH). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Der Übergang von der einen Darstellung zur anderen wird bekanntlich durch unitäre Matrizen geleistet, die wir hier mit U, V und Y bezeichnen wollen. (Bezeichnet man, wie üblich, mit U^+ die „transponiert-konjugierte“ oder „adjungierte“ Matrix, d. h.

$$U^+_{m\,n} = U^*_{n\,m},$$

so ist die Matrix U unitär, wenn sie den Gleichungen

$$UU^+ = 1; \quad U^+U = 1$$

genügt.) Die Matrizendarstellungen H^0, W und H des Operators H sind also durch die Relationen

$$H = U^+ H^0 U, \tag{8 a c}$$

$$W = V^+ H^0 V, \tag{8 a b}$$

$$H = Y^+ W Y \tag{8 b c}$$

verbunden. Die Matrix Y drückt sich durch U und V wie folgt aus:

$$Y = V^+ U. \tag{9}$$

Diese Relationen sind an Hand der expliziten Ausdrücke für die Matrixelemente

$$\left.\begin{aligned} U_{mn} &= \int \varphi_m^*(q,0)\,\psi_n(q,t)\,\varrho\,dq, \\ V_{mn} &= \int \varphi_m^*(q,0)\,\varphi_n(q,s)\,\varrho\,dq, \\ Y_{mn} &= \int \varphi_m^*(q,s)\,\psi_n(q,t)\,\varrho\,dq \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

leicht zu verifizieren.

§ 3. Wie von einem der Verfasser* angegeben wurde, haben die Matrixelemente Y_{mn} die folgende physikalische Bedeutung. Das Absolutquadrat $|Y_{mn}|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das mechanische System, welches zur Zeit $t = 0$ im Zustand n sich befand [d. h. das Energieniveau $W_n(0)$ hatte], zur Zeit t im Zustand m ist [d. h. das Energieniveau $W_m(t/T)$ besitzt]. Diese Bedeutung der Größe $|Y_{mn}|^2$ folgt, wie von dem anderen Verfasser** neulich gezeigt wurde, auch aus der Diracschen statistischen Gleichung, wenn man annimmt, daß die Gesamtheit aus einem einzigen System besteht Der Adiabatensatz behauptet nun, daß bei einer unendlich langsamen Änderung des Systems, d. h. bei einem unendlich großen Wert des Parameters T der Formel (1), die Übergangswahrscheinlichkeit $|Y_{mn}|^2$ $(m \neq n)$ (die eine Funktion der Zeit ist) auch für endliche Werte von $s = \frac{t}{T}$ unendlich klein bleibt.

Diese Behauptung wollen wir unter einigen einschränkenden Bedingungen beweisen, indem wir die Differentialgleichungen untersuchen, denen die Größe Y_{mn} genügt.

§ 4. Zunächst wollen wir die Differentialgleichung für die Transformationsmatrix U aufstellen.

Die Matrizen q und p genügen den Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{2\pi i}{h}(Hq - qH), \\ \dot{p} &= \frac{2\pi i}{h}(Hp - pH), \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und die konstanten Matrizen q^0 und p^0 sind mit den q und p durch die Relationen

$$\left.\begin{aligned} q &= U^+ q^0 U, \\ p &= U^+ p^0 U \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

* M. Born, Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926.

** V. Fock, Verallgemeinerung und Lösung der Diracschen statistischen Gleichung, ZS. f. Phys. **49**, 339, 1928.

verknüpft; die Relation zwischen den Darstellungen H und H^0 des Energieoperators ist

$$H = U^+ H^0 U. \tag{12}$$

Wir benutzen die Ausdrücke für q, p und H durch q^0, p^0 und H^0 und berechnen die Ableitungen $\dot{q}$ und $\dot{p}$.

$$\dot{q} = \dot{U}^+ q^0 U + U^+ q^0 \dot{U},$$
$$\dot{p} = \dot{U}^+ p^0 U + U^+ p^0 \dot{U}.$$

Nun ist aber wegen $U^+ U = 1$

$$\dot{U}^+ = - U^+ \dot{U} U^+$$

und folglich

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= U^+ \{ - \dot{U} U^+ q^0 + q^0 \dot{U} U^+ \} U, \\ \dot{p} &= U^+ \{ - \dot{U} U^+ p^0 + p^0 \dot{U} U^+ \} U. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Andererseits ist wegen der Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{2\pi i}{h} U^+ \{ H^0 q^0 - q^0 H^0 \} U, \\ \dot{p} &= \frac{2\pi i}{h} U^+ \{ H^0 p^0 - p^0 H^0 \} U. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Bezeichnen wir mit K^0 die hermitesche Matrix

$$K^0 = H^0 + \frac{h}{2\pi i} \dot{U} U^+, \tag{15}$$

und vergleichen wir die Ausdrücke (13) und (14), so erhalten wir die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} K^0 q^0 - q^0 K^0 &= 0, \\ K^0 p^0 - p^0 K^0 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Matrix K^0 ist also mit q^0 und p^0 vertauschbar. Sie muß also, wenn die q^0 und p^0 ein irreduzibles System von Matrizen bilden, ein Multiplum der Einheitsmatrix sein, und wir können sie einfach gleich Null setzen. Wir erhalten dann für die Transformationsmatrix U die Gleichung

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{U} + H^0 U = 0, \tag{17}$$

welches nichts anderes als die Schrödingergleichung in der Matrizendarstellung ist.

Wären die Matrizen q^0 und p^0 nicht, wie bisher vorausgesetzt, konstant, so würden sie den Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{q}^0 &= \frac{2\pi i}{h} (K^0 q^0 - q^0 K^0), \\ \dot{p}^0 &= \frac{2\pi i}{h} (K^0 p^0 - p^0 K^0) \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

mit der „Hamiltonschen Matrix" K^0 genügen. Die Betrachtungen dieses Paragraphen enthalten also die Theorie der allgemeinen (zeitabhängigen) kanonischen Transformation der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen.

§ 5. Aus der Differentialgleichung (17) für die Matrix U läßt sich leicht diejenige für die Matrix Y ableiten. Wir haben

$$Y = V^+ U$$

und

$$\dot{Y} = V^+ \dot{U} + \dot{V}^+ U. \tag{19}$$

Wenn wir nun in (17) H^0 mit Hilfe von (8 a b) durch die Diagonalmatrix W ausdrücken, erhalten wir

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{U} + V W V^+ U = 0,$$

oder

$$\dot{U} = -\frac{2\pi i}{h} V W Y. \tag{20}$$

Andererseits ist

$$U = V Y. \tag{21}$$

Setzt man die Ausdrücke (20) und (21) für $\dot{U}$ und U in (19) ein, so bekommt man

$$\dot{Y} = -\frac{2\pi i}{h} W Y + \dot{V}^+ V Y \tag{22}$$

— die gesuchte Differentialgleichung.

Die Punkte bedeuten hier (wie überall) Ableitungen nach der Zeit. Wir wollen jetzt aber statt der Zeit die Größe $s = \frac{t}{T}$ der Formel (1) einführen:

$$\frac{dY}{ds} = -\frac{2\pi i T}{h} W Y + \frac{dV^+}{ds} V Y. \tag{22'}$$

Ferner setzen wir:

$$Q = -i \frac{dV^+}{ds} V = i V^+ \frac{dV}{ds}. \tag{23}$$

Da die Transformationsmatrix V unitär ist, ist die soeben eingeführte Matrix Q hermitisch. Ihre Elemente drücken sich durch die Eigenfunktionen des Energieoperators wie folgt aus:

$$Q_{mn} = i \int \varphi_m^* (q, s) \frac{\partial \varphi_n (q, s)}{\partial s} \varrho \, dq. \tag{24}$$

Wir bemerken, daß wegen der Normierung (3) der Eigenfunktionen $\varphi_n (q, s)$ alle Diagonalelemente der Matrix Q verschwinden.

Wir wollen hier einen anderen Ausdruck für die Elemente von Q ableiten. Differenziert man die Gleichung (8 a b) nach dem Parameter s, so bekommt man

$$\frac{dW}{ds} = \frac{dV^+}{ds} H^0 V + V^+ H^0 \frac{dV}{ds} + V^+ \frac{dH^0}{ds} V. \tag{25}$$

Der Ausdruck $V^+ \frac{dH^0}{ds} V$ ist die Matrix (in dem Matrizenschema, wo die Energiematrix Diagonalform hat) für die Ableitung des Energieoperators nach s; wir wollen diesen Ausdruck kürzer mit H' bezeichnen:

$$H' = V^+ \frac{dH^0}{ds} V. \tag{26}$$

Nun folgt aus (8 a b):

$$H^0 V = V W; \quad V^+ H^0 = W V^+. \tag{27}$$

Setzt man (27) in (25) ein und berücksichtigt man die Definitionsgleichungen (23) und (26) für Q und H', so bekommt man

$$\frac{dW}{ds} = i(QW - WQ) + H'. \tag{28}$$

Wir betrachten ein außerhalb der Diagonale stehendes Element der Matrix (28). Da W eine Diagonalmatrix ist, folgt aus (28) für $m \neq n$:

$$i\, Q_{mn}(W_n - W_m) + H'_{mn} = 0$$

oder

$$Q_{mn} = -\frac{i\, H'_{mn}}{W_m - W_n}, \tag{29}$$

wo H'_{mn} die Bedeutung

$$H'_{mn} = \int \varphi_m^* \frac{\partial H}{\partial s} \varphi_n \varrho\, dq \tag{30}$$

hat. Für $m = n$ ist, wie wir bereits festgestellt haben, $Q_{nn} = 0$.

Es sei hier bemerkt, daß Q_{mn} auch in dem Falle endlich bleibt, wenn für einen speziellen Wert von s die Differenz $W_m(s) - W_n(s)$ verschwindet; das folgt aus dem Ausdruck (24) für Q_{mn}.

Wir kehren nun zur Differentialgleichung (22') für die Matrix Y zurück, die wir jetzt in der Form

$$\frac{dY}{ds} = -\frac{2\pi i T}{h} WY + iQY \tag{31}$$

schreiben. Gehen wir von den Matrizen zu ihren Elementen über, so bekommen wir das Gleichungssystem

$$\frac{dY_{mn}}{ds} = -\frac{2\pi i T}{h} W_m Y_{mn} + i \sum_k Q_{mk} Y_{kn}. \tag{32}$$

Wir betrachten daneben das Gleichungssystem*

$$\frac{d y_m}{d s} = -\frac{2\pi i T}{h} W_m y_m + i \sum_k Q_{mk} y_k. \tag{33}$$

Beachten wir, daß wegen (5) und (10) die Matrix Y für $t = 0$, $s = 0$ eine Einheitsmatrix wird, so können wir die Matrixelemente einer Spalte

$$Y_{1n} Y_{2n} \cdots Y_{mn} \cdots$$

als diejenige Lösung

$$y_1 y_2 \cdots y_m$$

des Gleichungssystems (33) auffassen, welche den Anfangsbedingungen

$$y_m = Y_{mn} = \delta_{mn} \quad \text{für} \quad s = 0 \tag{34}$$

genügt. Durch die Differentialgleichungen (33) und die Anfangsbedingungen (34) sind die Größen y_m eindeutig definiert.

§ 6. Wir wollen jetzt ein Verfahren zur Lösung der Gleichungen (33) andeuten.

Wir setzen zur Abkürzung

$$\omega_k(s) = \frac{2\pi}{h} \int_0^s W_k(s)\, d s \tag{35}$$

und führen in (33) statt der y_k neue Variablen

$$c_k = y_k e^{i T \omega_k} \tag{36}$$

ein. Die Größen c_k befriedigen die Differentialgleichungen

$$\frac{d c_m}{d s} = i \sum_k P_{mk} c_k, \tag{37}$$

wo zur Abkürzung

$$P_{mk} = Q_{mk} e^{i T (\omega_m - \omega_k)} \tag{38}$$

gesetzt ist. Der Unterschied der neuen Gleichungen (37) von den ursprünglichen (33) ist nun der, daß erstens der Koeffizient von c_m gleich Null ist, während der Koeffizient von y_m proportional dem großen Parameter T war, und zweitens, daß die P_{mk} wegen des mit T behafteten Exponentialfaktors schnell oszillieren, während die Q_{mk} langsam veränderliche Größen waren.

Wir bezeichnen mit $c_{mn}(s)$ diejenigen Lösungen von (37), die den Anfangsbedingungen

$$c_{mn}(0) = \delta_{mn} \tag{39}$$

genügen, d. h. die Größen

$$c_{mn}(s) = Y_{mn} e^{i T \omega_m}. \tag{40}$$

* Vgl. V. Fock, Verallgemeinerung und Lösung usw., Formeln (18) und (19) sowie Satz 1.

Ihre Absolutquadrate sind gleich denjenigen der Y_{mn}; es sind also Übergangswahrscheinlichkeiten.

Wie man sich leicht überzeugt, sind die Differentialgleichungen (37) mit den Anfangsbedingungen (39) dem System von Integralgleichungen

$$c_{mn}(s) = \delta_{mn} + i\sum_k \int_0^s P_{mk}(\sigma)\, c_{kn}(\sigma)\, d\sigma \tag{41}$$

äquivalent. Diese Integralgleichungen kann man nun nach der Methode der sukzessiven Näherungen auflösen. Als nullte Näherung hat man dabei

$$c^{(0)}_{mn} = \delta_{mn}$$

zu setzen, als erste Näherung das Resultat der Substitution der nullten Näherung in die rechte Seite von (41), d. h.

$$c^{(1)}_{mn} = \delta_{mn} + i\int_0^s P_{mn}(\sigma)\, d\sigma,$$

und allgemein

$$c^{(l)}_{mn} = \delta_{mn} + i\sum_k \int_0^s P_{mk}(\sigma)\, c^{(l-1)}_{kn}(\sigma)\, d\sigma. \tag{42}$$

Als Schlußresultat bekommt man die unendliche Reihe

$$c_{mn}(s) = \delta_{mn} + \sum_{k=1}^{\infty} i^k \int_0^s d s_k \int_0^{s_k} d s_{k-1} \cdots \int_0^{s_2} d s_1 \cdot \{P(s_k)\, P(s_{k-1}) \ldots P(s_1)\}_{mn}. \tag{43}$$

Bisher haben wir von Konvergenzbetrachtungen abgesehen. Um die Konvergenz des Verfahrens zu sichern, müssen wir eine Voraussetzung über die Beschaffenheit der Matrix $P(s)$ einführen. Wir wollen voraussetzen, daß die Matrix $P(s)$ für alle s absolut beschränkt* ist und eine konstante beschränkte Matrix M als Majorante zuläßt:

$$|P_{mn}(s)| = |Q_{mn}(s)| \leqq M_{mn}; \qquad (M_{mn}) \text{ beschränkt.} \tag{44}$$

* Eine Matrix (P_{mn}) heißt beschränkt, wenn für alle Wertsysteme x_n, y_n, die der Gleichung

$$\sum_n |x_n|^2 = 1; \quad \sum_n |y_n|^2 = 1$$

genügen, die Doppelsumme

$$\sum_{mn} P_{mn} x_m y_n$$

konvergiert und absolut unterhalb einer von der speziellen Wahl der $x_n\, y_n$ unabhängigen Schranke liegt. Eine Matrix heißt absolut beschränkt, wenn die aus den Absolutwerten ihrer Elemente gebildete Matrix beschränkt ist.

Dann besitzt* das majorante Gleichungssystem

$$\frac{d\,b_{m\,n}}{d\,s} = \sum_k M_{m\,k}\,b_{k\,n} \tag{45}$$

eine den Anfangsbedingungen

$$b_{m\,n}(0) = \delta_{m\,n}$$

genügende Lösung:

$$b_{m\,n}(s) = (e^{s\,M})_{m\,n} = \delta_{m\,n} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{s^k}{k!}(M^k)_{m\,n}, \tag{46}$$

die eine beständig konvergente Potenzreihe in s darstellt.

Man überzeugt sich leicht, indem man in (43) $P_{m\,n}$ durch $M_{m\,n}$ ersetzt, daß der absolute Betrag jedes Gliedes der Reihe (43) nicht größer als das entsprechende Glied der Reihe (46) ist. Daraus erhellt sofort, daß die Bedingungen (44) für die Konvergenz der Reihe (43) hinreichend sind.

Ob die Matrix $Q_{m\,n}$ in einem bestimmten Problem wirklich absolut beschränkt ist, läßt sich in einigen Fällen mit Hilfe der folgenden (hinreichenden) Kriterien beurteilen. Nach einem Satze von Schur** ist es sicher der Fall, wenn die Reihe

$$z_m = \sum_k |Q_{m\,k}| \tag{47}$$

konvergiert und unterhalb einer von m unabhängigen Schranke liegt. Nach der Formel (29) für $Q_{m\,n}$ ist diese Summe gleich

$$z_m = \sum_k{}' \frac{|H'_{m\,k}|}{|W_m - W_k|}, \tag{48}$$

wo der Strich am Summenzeichen andeutet, daß das Glied mit $k = m$ fortzulassen ist.

Nehmen wir nun an, daß die Reihe

$$\alpha_m = \sum_k{}' \frac{1}{(W_m - W_k)^2} \tag{49}$$

konvergiert, und bezeichnen wir mit β_m den Ausdruck

$$\beta_m = \sum_k |H'_{m\,k}|^2 = \int \left| \frac{\partial H}{\partial s}\,\varphi_m \right|^2 \varrho\, d\,q, \tag{50}$$

so können wir die Summe z_m mit Hilfe der Schwarzschen Ungleichung abschätzen:

$$z_m \leqslant \sqrt{\alpha_m\,\beta_m}. \tag{51}$$

---

* W. L. Hart, Amer. Journ. **39**, 407—424, 1917.

** J. Schur, Beschränkte Bilinearformen, Crelles Journ. **140**, 1, 1911 (Satz 1).

Somit erhalten wir die folgende hinreichende Bedingung für die absolute Beschränktheit der Matrix Q: das Produkt $\alpha_m \beta_m$ soll für alle m unterhalb einer von m unabhängigen Schranke A liegen:

$$\alpha_m \beta_m \leqq A. \tag{52}$$

Wenn die Eigenwerte W_n (wie im Falle eines harmonischen Oszillators) proportional n wachsen, so konvergiert die Reihe (49), und ihre Summe α_m bleibt kleiner als eine von m unabhängige Zahl. Dann genügt für die absolute Beschränktheit der Matrix Q die Endlichkeit des Ausdrucks β_m (50), was immer der Fall sein wird, wenn die Ableitung der Störungsenergie nach der Zeit eine beschränkte Funktion ist.

Wenn das mechanische System in eine Hülle eingeschlossen ist, so daß der q-Raum endlich ist, so wachsen die Eigenwerte W_n (für einen Freiheitsgrad) proportional n^2. Dann nehmen die Größen α_m wie $\frac{1}{m^2}$ ab, und es genügt, vorauszusetzen, daß die Größen β_m nicht schneller als proportional m^2 wachsen, was bei sehr allgemeinen Voraussetzungen über die Störungsenergie zutrifft.

§ 7. Wir kommen nun zu unserem eigentlichen Problem — Beweis des Adiabatensatzes. Wir müssen folgendes beweisen: Falls der Parameter T [Formeln (1), (27), (32) und (34)] genügend groß ist, unterscheiden sich die Absolutquadrate $|Y_{m\,n}|^2 = |c_{m\,n}|^2$ für endliche s beliebig wenig von ihren Anfangswerten $\delta_{m\,n}$. Die genauen Bedingungen, unter denen der Satz gilt, wollen wir erst später endgültig formulieren.

Zunächst stellen wir den folgenden Hilfssatz auf:

Hilfssatz. Es seien die folgenden Voraussetzungen in einem endlichen Intervall $0 \leqq s \leqq s'$ erfüllt.

1. Es gilt die Ungleichung

$$|Q_{m\,n}(s)| = |P_{m\,n}(s)| \leqq M_{m\,n}.$$

2. Jede Funktion (Frequenz)

$$\frac{d\,\omega_m}{ds} - \frac{d\,\omega_n}{ds} = 2\,\pi\,\nu_{m\,n}(s)$$

besitzt im Intervall höchstens N_1 Nullstellen von höchstens r-ter Ordnung (Entartungszustände des mechanischen Systems), und in der Nähe jeder Nullstelle s_0 gilt die Abschätzung

$$\frac{1}{|2\,\pi\,\nu_{m\,n}(s)|} < \frac{A}{|s - s_0|^r}.$$

3. Der reelle und der imaginäre Teil der Funktion

$$\frac{Q_{m\,n}(s)}{\nu_{m\,n}(s)}$$

sind stückweise monoton; die Anzahl der Strecken, wo sie monoton sind, sei höchstens gleich N_2.

Dann gilt die Abschätzung

$$\left|\int_0^{s'} P_{m\,n}(s)\,ds\right| = \left|\int_0^{s'} Q_{m\,n}(s)\,e^{i\,\tau(\omega_m-\omega_n)}\,ds\right| < 4\,M_{m\,n}(N_1+N_2)\sqrt{\frac{4\,A}{T}}^{r+1}. \quad (53)$$

Den Beweis des Hilfssatzes geben wir im Anhang an.

Mit Hilfe des Hilfssatzes läßt sich nun auch der Adiabatensatz leicht beweisen.

Wir führen im k-ten Glied der Reihe (43) die erste Integration (nach s_1) aus und schätzen das Resultat mit Hilfe der Formel (53) ab*.

Die übrigen Integrationen führen wir aus, indem wir $P_{m\,n}$ durch $M_{m\,n}$ ersetzen. Wir erhalten dann:

$$|c_{m\,n}-\delta_{m\,n}| < 4\,(N_1+N_2)\sqrt{\frac{4\,A}{T}}^{r+1}\cdot\sum_{k=1}^{\infty}\frac{s^{k-1}}{(k-1)!}(M^k)_{m\,n}$$

$$= 4\,(N_1+N_2)\sqrt{\frac{4\,A}{T}}^{r+1}\frac{d\,b_{m\,n}}{d\,s}, \quad (54)$$

wo $\frac{d\,b_{m\,n}}{d\,s}$ die Ableitung der Lösung (46) der Hilfsgleichungen (45) ist. Diese Größe bleibt ebenso wie der Faktor der Wurzel in (54) für endliche s endlich, die Wurzel strebt aber für unendliche T gegen Null.

Wir haben somit den folgenden mathematischen Satz bewiesen:

Ist die Matrix Q absolut beschränkt, und sind die Voraussetzungen des Hilfssatzes erfüllt, so ist die Differenz $c_{m\,n}-\delta_{m\,n}$ für endliche s und unendlich große T von der Ordnung $T^{-\frac{1}{r+1}}$:

$$c_{m\,n} = \delta_{m\,n} + O\left(T^{-\frac{1}{r+1}}\right)^{**}. \quad (55)$$

Diese Differenz strebt also für unendlich wachsende T gegen Null.

---

* Man beachte, daß $Q_{n\,n} = 0$ ist.

** Die Schreibweise $x = O(\alpha)$ bedeutet: x ist von der Größenordnung α.

Aus diesem Satze folgt nun unmittelbar, daß die Wahrscheinlichkeit des Übergangs $n \to m$ auf ein anderes Energieniveau von der Größenordnung $T^{-\frac{2}{r+1}}$ ist:

$$|Y_{m\,n}|^2 = |c_{m\,n}|^2 = O\left(T^{-\frac{2}{r+1}}\right), \tag{56}$$

also z. B. von der Ordnung $\frac{1}{T^2}$, wenn keine der Frequenzen $\nu_{m\,n}$ während der adiabatischen Änderung verschwindet.

Für die Wahrscheinlichkeit $|Y_{m\,m}|^2$ dafür, daß das System in dem ursprünglichen Zustand m bleibt, erhalten wir mit Hilfe der Relation

$$\sum_n |Y_{m\,n}|^2 = 1$$

den Ausdruck

$$|Y_{m\,m}|^2 = 1 - \sum_n{}' |Y_{m\,n}|^2 = 1 - O\left(T^{-\frac{2}{r+1}}\right). \tag{57}$$

Diese Wahrscheinlichkeit unterscheidet sich also von der Einheit ebenfalls um Größen von der Ordnung $T^{-\frac{2}{r+1}}$.

Bisher haben wir als Anfangszustand immer einen „scharfen" Zustand betrachtet, d. h. einen solchen, wo das System ein bestimmtes Energieniveau W_n mit der Wahrscheinlichkeit Eins und die übrigen mit der Wahrscheinlichkeit Null hat. Sind dagegen zur Zeit $t = 0$ alle Energieniveaus W_n mit den Wahrscheinlichkeiten $|b_n|^2$ vertreten, so können wir die Wahrscheinlichkeiten $|b'_m|^2$ verschiedener Niveaus zur Zeit t nach der Formel

$$b'_m = \sum_n c_{m\,n}\, b_n \tag{58}$$

berechnen. Nach (55) erhalten wir

$$b'_m = b_m + O\left(T^{-\frac{1}{r+1}}\right) \tag{59}$$

und folglich

$$\left.\begin{aligned} |b'_m|^2 &= |b_m|^2 + O\left(T^{-\frac{1}{r+1}}\right) \quad \text{wenn} \quad b_m \neq 0, \\ |b'_m|^2 &= O\left(T^{-\frac{2}{r+1}}\right) \qquad\quad \text{wenn} \quad b_m = 0. \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Die Abweichung der Wahrscheinlichkeit $|b'_m|^2$ des Zustands m von ihrem Anfangswert $|b_m|^2$ ist also von verschiedener Größenordnung, je nachdem dieser Anfangswert gleich oder nicht gleich Null ist, und zwar ist im ersteren Falle die Abweichung im allgemeinen* kleiner, d. h. von höherer Ordnung in $1/T$.

* Vgl. dagegen die Formel (57).

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß der Adiabatensatz auch in Fällen gelten kann, für die er hier nicht bewiesen ist. Als Beispiel für seine Gültigkeit im Falle wo die Matrix Q nicht beschränkt und das Lösungsverfahren des § 6 nicht anwendbar ist, kann der von einem der Verfasser behandelte* gestörte harmonische Oszillator dienen.

Vermutlich bleibt der Adiabatensatz im wesentlichen auch dann gültig, wenn neben dem Punktspektrum auch ein Streckenspektrum vorhanden ist.

Anhang.

Beweis des Hilfssatzes in § 7. Um das Integral

$$\int_0^{s'} Q_{m\,n}(s)\, e^{i\,T(\omega_m - \omega_n)}\, d\,s$$

abzuschätzen, bezeichnen wir abkürzend den reellen (oder den imaginären) Teil der Funktion $Q_{m\,n}(s)$ mit $f(s)$ und die Differenz $\omega_m(s) - \omega_n(s)$ mit $g(s)$ und betrachten das Integral

$$J = \int_0^{s'} f(s)\, e^{i\,T\,g(s)}\, d\,s.$$

Wir teilen das Integrationsintervall $(0, s')$ in zwei Gruppen, E_1 und E_2, von Teilintervallen, nämlich erstens (E_1) die Umgebungen

$$\alpha_k - \varepsilon < s < \alpha_k + \varepsilon$$

der Nullstellen α_k der Ableitung $g'(s)$ und zweitens (E_2) den übrigen Teil von $(0, s')$.

Das Integral über E_1

$$J_1 = \int_{E_1} f(s)\, e^{i\,T\,g(s)}\, d\,s$$

genügt offenbar der Ungleichung

$$|J_1| < M \int_{E_1} d\,s = 2\,M\,N_1\,\varepsilon,$$

wo N_1 die Anzahl der Nullstellen α_k von $g'(s)$ und M das Maximum des absoluten Betrages von $f(s)$ ist.

Das Integral über E_2 schreiben wir in der Form

$$J_2 = \int_{E_2} \frac{f(s)}{g'(s)}\, e^{i\,T\,g(s)}\, g'(s)\, d\,s.$$

---

* V. Fock, Über die Beziehung usw. Hier wird die Störungsenergie für $x \to \infty$ wie x^2 unendlich.

In E_2 ist $\frac{1}{g'(s)}$ endlich, und zwar kann man wegen der in der Nähe der Nullstellen gültigen Abschätzungen

$$\frac{1}{|g'(s)|} < \frac{A}{\varepsilon^r}$$

annehmen.

Indem wir den zweiten Mittelwertsatz der Integralrechnung

$$\int_\alpha^\beta \varphi(s)\,\psi(s)\,ds = \varphi(\alpha)\int_\alpha^\sigma \psi(s)\,ds + \varphi(\beta)\int_\sigma^\beta \psi(s)\,ds,$$

$$\alpha \leqq \sigma \leqq \beta$$

mit

$$\varphi(s) = \frac{f(s)}{g'(s)}$$

und

$$\psi(s) = g'(s)\cos[T\,g(s)]$$

oder

$$\psi(s) = g'(s)\sin[T\,g(s)]$$

auf jedes der N_2 Teilintervalle anwenden, wo $\frac{f(s)}{g'(s)}$ monoton ist, gelangen wir wegen

$$\frac{f(s)}{g'(s)} < \frac{M\,A}{\varepsilon^r}$$

und

$$\left|\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} g'(s)\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}[T\,g(s)]\,ds\right| = \left|\int_{g_1}^{g_2}\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}[T\,g]\,dg\right| < \frac{2}{T}$$

zur Ungleichung

$$|J_2| < \frac{8\,M\,A}{\varepsilon^r\,T}\,N_2.$$

Zusammen mit der Ungleichung für das erste Integral ergibt das

$$|J| < 2\,M\,N_1\,\varepsilon + \frac{8\,M\,A\,N_2}{\varepsilon^r\,T}.$$

Die Wahl von ε blieb bisher willkürlich (nur daß es klein sein sollte). Wählen wir nun

$$\varepsilon = \left(\frac{4\,A}{T}\right)^{\frac{1}{r+1}},$$

so erhalten wir die gewünschte Abschätzung

$$|J| < 2\,M\,(N_1 + N_2)\sqrt[r+1]{\frac{4\,A}{T}}.$$

Der imaginäre Teil von $Q_{mn}(s)$ kann einfach durch Multiplikation der Abschätzung mit 2 berücksichtigt werden. Somit ist die Formel (53) bewiesen.

Verzeichnis der Literatur über den Adiabatensatz in der alten Quantenmechanik.

1. P. Ehrenfest, Adiabatische Invarianten u. Quantentheorie, Ann. d. Phys. **51**, 327, 1916.

2. J. M. Burgers, Die adiabatischen Invarianten bedingt periodischer Systeme, ebenda **52**, 195, 1917; ferner: Verslagen Amsterdam **25**, 25, 918 u. 1055, 1917.

3. G. Krutkow, Contribution to the theory of adiabatic invariants, Proceedings Akad. Amsterdam **21**, 1112, 1919; ferner: On the determination of quanta conditions by means of adiabatic invariants, ebenda **23**, 826, 1920.

4. P. Ehrenfest, Adiabatische Transformationen in der Quantentheorie und ihre Behandlung durch Niels Bohr, Naturwissensch. **11**, 543, 1923.

5. V. Fock, Conditionally periodic systems with commensurabilities and their adiabatic invariants, Transactions of the Optical Institute in Petrograd. Berlin 1923.

6. G. Krutkow und V. Fock, Über das Rayleighsche Pendel, ZS. f. Phys. **13**, 195, 1923.

7. H. Kneser, Die adiabatische Invarianz des Phasenintegrals bei einem Freiheitsgrad, Math. Ann. **91**, 155, 1924.

8. M. v. Laue, Zum Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit (Adiabatenhypothese), Ann. d. Phys. **76**, 619, 1925.

9. P. A. M. Dirac, The Adiabatic Invariance of the Quantum Integrals, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 725, 1925; ferner: The adiabatic hypothesis for magnetic fields, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 69, 1925.

10. A. M. Mosharrafa, On the Quantum Dynamics of Degenerate Systems, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 237, 1925.

Ergänzung zur Gruppentheorie der Terme.

Von **M. Delbrück** in Göttingen.

(Eingegangen am 6. August 1928.)

Die gruppentheoretische Störungsrechnung wird durchgeführt für den Fall, daß bei fehlender Wechselwirkung zwei Elektronen in derselben Zelle sitzen. Es ergibt sich ein allgemeiner Ausdruck für die Zahl der entstehenden Terme eines Termsystems, und die Säkulargleichung für diese Terme.

Die Systematik der Atomterme wurde von E. Wigner* durch Betrachtungen über die Substitutionsgruppe der Schrödingergleichung abgeleitet auf zwei Wegen; einmal im Anschluß an Schrödingers Störungsrechnung durch Reduktion seiner Säkulargleichung und später allgemeiner, ohne auf die spezielle Form der Gleichung einzugehen, durch die Zuordnung der Eigenwerte zu den Darstellungen der Substitutionsgruppe, indem er nachweisen konnte, daß zu jeder Darstellung der Gruppe mindestens ein Eigenwert gehört, dessen Eigenfunktionen sich gemäß dieser Darstellung transformieren, falls es überhaupt solche Funktionskomplexe gibt

Die erste Methode, die der Reduzierung der Säkulargleichung, gestattet außerdem durch Angabe der reduzierten Bestandteile, Näherungsformeln für die Terme jedes Termsystems hinzuschreiben, worauf W. Heitler** hingewiesen hat. Von besonderem Interesse sind diese Formeln, die die Mittelwerte der Terme eines Termsystems geben, dann, wenn in dem betreffenden Termsystem überhaupt nur ein Term vorhanden ist (Fall der Ausartung nach W. Heitler), denn dann gibt der Mittelwert natürlich den exakten Termwert an. Die Verringerung der Termzahl ist dabei eine Folge davon, daß im ungestörten Falle mehrere Elektronen in derselben Zelle saßen, d. h. dieselben Quantenzahlen hatten. Die allgemeine Formel für die Anzahl der Terme eines Termsystems ist zwar schon von Wigner*** angegeben worden, jedoch ohne den Beweis hinzuschreiben. Auch findet sich dort nicht die zugehörige Säkulargleichung. Diese Lücke soll die vorliegende Arbeit ausfüllen. Wir weisen zugleich die Richtigkeit einer von W. Heitler**** gegebenen Formel nach, die von ihm im Falle der Ausartung stillschweigend vorausgesetzt war.

---

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927; **43**, 624, 1927.
** W. Heitler, ebenda **46**, 47, 1927.
*** E. Wigner, ebenda **43**, 649, 1927.
**** W. Heitler, ebenda **46**, 58, 1927.

Unsere Behandlung des Problems gliedert sich in folgende Teile: Wir stellen zunächst die allgemeine, noch reduzible Säkulargleichung auf. Dann geben wir ihre irreduziblen Bestandteile an, von denen wir erstens beweisen, daß sie die allgemeine Säkulargleichung lösen, zweitens, daß sie irreduzibel sind, drittens berechnen wir den Grad dieser Bestandteile, viertens zeigen wir, daß wir mit unserer Methode alle Wurzeln der Säkulargleichung erhalten und schließlich verifizieren wir noch die Richtigkeit der Heitlerschen und Heisenbergschen Mittelwertformeln.

1. Unser quantenmechanisches System bestehe aus n Elektronen. deren Koordinaten durch $x_1, \ldots, x_n$ angedeutet werden sollen. Im zunächst zu betrachtenden Falle fehlender Wechselwirkung seien die Elektronen verteilt auf n Zellen (Schrödingersche Eigenfunktionen des Einkörperproblems) $\alpha_1(x)$, $\alpha_2(x)$, $\ldots$, $\alpha_n(x)$, von denen d Paare identisch gleich sein mögen.

Wir setzen nun

$$\varphi_E(x) = \prod_{i=1}^{n} \alpha_i(x_i)$$

und lassen daraus $\varphi_R(x)$ durch die Permutation R der Argumente x (nicht der Zellen!) entstehen:

$$\varphi_R(x) = \prod_{i=1}^{n} \alpha_i(x_k). \tag{1}$$

Von diesen $\varphi_R(x)$ sind nur solche verschieden, bei denen Argumente verschiedener Zellen untereinander vertauscht werden, die Vertauschungen der Argumente identischer Zellen ändert die Funktion natürlich nicht. Diese Vertauschungen der d Paare von Argumenten gleicher Zellen bilden eine Untergruppe g der symmetrischen Gruppe von der Ordnung 2^d und dem Index $\frac{n!}{2^d} = \alpha$.

Bezeichnen wir die Zerlegung der symmetrischen Gruppe G in (linksseitige) Nebengruppen symbolisch mit*

$$G = g + X_1 g + X_2 g + \cdots + X_\alpha g \tag{2}$$

(X sind Elemente aus G; siehe A. Speiser**, § 5), so können wir also sagen, daß die $\varphi_R(x)$, deren R zur gleichen Nebengruppe von g gehören, identisch gleich sind. Ein Komplex von mehreren $\varphi_R(x)$, bei dem aus

---

* Im folgenden wird R immer im Komplex $E, X_1, X_2, \ldots, X_\alpha$ sein, und γ in der Untergruppe g liegen.

** A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 2. Aufl.

jeder Nebengruppe ein Element entnommen sei, gibt uns also ein System linear unabhängiger und orthogonaler (wenn die α_i orthogonal waren) Eigenfunktionen, die zum selben Eigenwert E der Schrödingergleichung

$$H_0 \varphi_R = E \varphi_R \qquad (R = E, X_1, \ldots, X_a) \tag{3}$$

gehören. Dabei ist $H = H_0 + H_1$ wie üblich der Energieoperator, H_1 der Wechselwirkungsteil.

Nehmen wir H_1 hinzu, so spaltet E in eine Reihe von benachbarten Termen $E + \varepsilon_K$ auf und die Eigenfunktionen sind gewissen Linearkombinationen der φ_R benachbart:

$$\Psi_K = \sum_{R=E}^{X_a} b_R^K \varphi_R + v_K. \tag{3a}$$

Das Gleichungssystem für die b_R^K und die Säkulargleichung für ε ergeben sich nun in der üblichen Weise zu

$$\sum_{R=E}^{X_a} b_R^K J_{R^{-1}S} - \varepsilon b_S^K = 0 \tag{4}$$

und

$$\begin{vmatrix} J_E - \varepsilon & J_{X_1^{-1}} & \cdots & J_{X_a^{-1}} \\ J_{X_1} & J_E - \varepsilon & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ J_{X_a} & \cdots & \cdots & J_E - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \qquad J_R = \int H_1 \varphi_E(x) \varphi_R(x). \tag{5}$$

(Das i,k-te Element der Matrix ist $J_{X_i X_k^{-1}}$, die Matrix ist symmetrisch, denn $J_{X_i X_k^{-1}} = J_{X_k X_i^{-1}}$, da allgemein $J_R = J_{R^{-1}}$; der Grad der Säkulargleichung ist gleich der Zahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen, d. h. gleich α.)

2. Wir gewinnen die irreduziblen Bestandteile von (5) auf folgende Weise: a_{ik}^R sei eine irreduzible Darstellung von G vom Grade f. Wir reduzieren sie als Darstellung der Untergruppe g aus durch eine Ähnlichkeitstransformation. Dabei möge die identische Darstellung von g f'-mal auftreten (die identische Darstellung ordnet jedem Element der Gruppe g die Matrix $\{1\}$ zu).

Wir behaupten nun: Die Determinante vom Grad f', deren i,k-tes Element ist:

$$\sum_{R=E}^{X_a} a_{ik}^R J_R - \varepsilon \delta_{ik} \qquad (i,k = 1, \ldots, f'), \tag{6}$$

sei ein irreduzibler Faktor von (5).

Wir beweisen zunächst, daß diese Determinante irreduzibel ist für unbestimmte J_R. (Die Relation $J_R = J_{R^{-1}}$ ändert nichts am Ergebnis, wie man leicht überblickt.) Denn wäre sie reduzibel, so müßte eine identische Beziehung zwischen den Elementen der Matrix bestehen. Dann müßte für jedes R gelten:

$$\sum_{i,k=1}^{f'} c_{ik}\, a_{ik}^{R} = 0$$

und ebenso

$$\sum_{i,k=1}^{f'} c_{ik}\, a_{ik}^{R\gamma} = 0, \tag{7}$$

wo γ in g liegen soll. Denn es ist

$$a_{ik}^{R\gamma} = \sum_{l=1}^{f} a_{il}^{R}\, a_{lk}^{\gamma} = a_{ik}^{R} \tag{7a}$$

für $k \leqq f'$, da a_{ik}^{γ} bis zur f'-ten Zeile und Kolonne die Einheitsmatrix ist. Aus (7) erhalten wir aber durch Multiplikation mit $a_{\mu\nu}^{\gamma' S}$ (γ' in g; $S = E, X_1, \ldots, X_a$) und Summation

$$0 = \sum_{ik} \sum_{\gamma', S} c_{ik}\, a_{ik}^{R\gamma}\, a_{\mu\nu}^{S\gamma'} = c_{\mu\nu}$$

wegen der Fundamentalrelation der Elemente irreduzibler Darstellungen*. Die $c_{\mu\nu}$ sind also alle gleich Null, unsere Determinante mithin irreduzibel.

Zweitens ist sie ein Faktor von (5). Denn bestimmen wir

1. ε aus der Determinante (6).
2. b_E^j aus den zu (6) zugehörigen homogenen linearen Gleichungen:

$$\sum_{j=1}^{f} \left[\sum_{R=E}^{X_a} a_{Kj}^{R}\, J_R - \varepsilon\, \delta_{Kj} \right] b_E^j = 0.$$

3. $$b_R^K = \sum_{j=1}^{f'} a_{Kj}^{R}\, b_E^j \qquad (k = 1, \ldots, f),$$

(8)

so lösen diese ε, b_E^j, b_R^j die Gleichungen (4). Indem wir nämlich (8) einsetzen, finden wir

$$\sum_{R=E}^{X_a} b_R^K J_{R^{-1}S} - \varepsilon\, b_S^K = \sum_R \sum_j a_{Kj}^{R} J_{R^{-1}S}\, b_E^j - \varepsilon \sum_l a_{Kl}^{S} b_E^l$$

$$= \sum_l a_{Kl}^{S} \Big[\sum_R \sum_j a_{lj}^{S^{-1}R} J_{R^{-1}S}\, b_E^j - \varepsilon\, b_E^l \Big]. \tag{9}$$

* Siehe z. B. E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 630, 1927.

Der letzte Ausdruck verschwindet aber gemäß (8), 2., da die Summation über R durch alle Nebengruppen führt, wie man leicht überlegt. Die f Eigenfunktionen, die aus (8), 3. mit Hilfe von (3a) folgen, sind natürlich linear unabhängig (sogar orthogonal).

Wir berechnen nun drittens f' und benutzen dazu einen allgemeinen Satz, der bei A. Speiser* abgeleitet wird (Satz 140):

„$\sum_R \chi_R$, die Summe der Charaktere der Matrizen einer beliebigen endlichen Substitutionsgruppe, ist gleich $f.h$, wobei h die Ordnung der Gruppe ist, und f anzeigt, wie oft in der Darstellung, wenn sie ausreduziert wird, die identische Darstellung enthalten ist."

Wir wenden dies auf unsere Darstellung a_{ik}^R *als Darstellung von* g an und erhalten

$$f' 2^d = \sum_{R<g} \chi_R. \tag{10}$$

Die χ_R, deren R zu unserer Untergruppe g gehören, sind nun zu bestimmen für die Darstellungen, deren Eigenwerte als Terme realisiert sind, denen also eine Partitio

$$n = \underbrace{2+2\cdots+2}_{z \text{ mal}} + 1 + 1 \cdots 1 \tag{11}$$

entspricht**. Die Methode dazu ist bei Schur*** genau beschrieben und von Heitler**** auf unsere partiones und die Klasse (12) angewandt. Wir brauchen die Charaktere der Klassen, die aus r ($0 \leqq r \leqq d$) Zweierzyklen bestehen. Eine solche Klasse enthält $\binom{d}{r}$ Elemente. Deuten wir die Partitio durch z, die Klasse durch r an, so finden wir

$$\chi_z^r = (-1)^r \sum_{\mu=0}^{r} \left\{ \binom{r}{\mu}\binom{n-2r}{z-2\mu} - \binom{r}{\mu}\binom{n-2r}{z-2\mu-1} \right\}. \tag{12}$$

Also wird

$$f' = \frac{1}{2^d} \sum_{r=0}^{d} \sum_{\mu=0}^{d} (-1)^r \binom{d}{r}\binom{r}{\mu}\left[\binom{n-2r}{z-2\mu} - \binom{n-2r}{z-2\mu-1}\right]. \tag{13}$$

Die Summation läßt sich auf folgende Art durchführen. Wir bemerken, daß

$$\sum_{\mu} \binom{r}{\mu}\binom{n-2r}{z-2\mu}$$

* l. c.

** E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 637, 1927.

*** I. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 406.

**** W. Heitler, ZS. f. Phys. **47**, 853, 1928.

gleich dem Koeffizienten von x^z in dem Polynom

$$(1+x^2)^r\,(1+x)^{n-2r}$$

ist, also

$$\sum_r \sum_\mu (-1)^r \binom{d}{r}\binom{r}{\mu}\binom{n-2r}{z-2\mu}$$

gleich dem Koeffizienten von x^z im Polynom

$$\sum_r (-1)^r \binom{d}{r}(1+x^2)^r\,(1+x)^{n-2r} = (1+x)^n \cdot \sum_r \binom{d}{r}\left(-\frac{1+x^2}{(1+x)^2}\right)$$

$$= (1+x)^n\left(1-\frac{1+x^2}{(1+x)^2}\right).$$

Dies ist aber gleich

$$(1+x)^{n-2d}\,2^d\,x^d.$$

Der Koeffizient von x^z also gleich $2^d\binom{n-2d}{z-d}$, daher

$$f' = \binom{n-2d}{z-d} - \binom{n-2d}{z-d-1}. \tag{14}$$

Weiter haben wir zu zeigen, daß wir alle Faktoren von (5) erhalten, wenn wir alle irreduziblen Darstellungen von G nehmen. Wir tun dies, indem wir beweisen: die Anzahl der identischen Darstellungen von g, die in allen irreduziblen Darstellungen von G vorkommen, jede multipliziert mit dem Grade dieser Darstellung wegen der Vielfachheit der Wurzeln, ist gleich dem Index von g, also gleich dem Grade von (5).

In der Tat, betrachten wir die reguläre Darstellung (die jede irreduzible in der Vielfachheit ihrer Dimension enthält) von G und die von g. Die von g enthält die identische Darstellung einmal. Die von G enthält die reguläre Darstellung von g genau α-mal, also enthält die von G die identische Darstellung von g eben α-mal.

Wir leiten noch die Mittelwertformel von W. Heitler ab. Die Summe der Wurzeln der Determinante (6) ist

$$\bar{\varepsilon} = \sum_R \sum_{i=1}^{f'} a_{ii}^R J_R = \sum_R \sum_{i=1}^{f'} a_{ii}^{\gamma R} J_R = \frac{1}{2^d}\sum_R \sum_\gamma \sum_{i=1}^{f'} a_{ii}^{\gamma R} J_R. \tag{15}$$

In dieser Summe können wir aber über i von 1 bis f summieren, da für $i > f'$ die

$$\sum_\gamma a_{ii}^{\gamma R} J_R = \sum_{l\gamma} a_{il}^\gamma a_{li}^R J_R$$

verschwindet, da $\sum a_{il}^\gamma = 0$ wird, wegen der Orthogonalitätsrelation.

Daher wird

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2^d} \sum_{\gamma, R} \chi_{R\gamma} J_{R\gamma}. \tag{16}$$

Dies ist aber dieselbe Formel, die auch W. Heitler angibt bis auf den Faktor $\frac{1}{2^d}$.* Ebenso folgen für höhere Mittelwerte Heisenbergs** Formeln, nur mit dem Faktor $\frac{1}{2^{nd}}$ für den n-ten Mittelwert, wie man aus (15) sofort erkennt.

Herrn E. Wigner bin ich für viele wichtige Ratschläge herzlich dankbar.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, August 1928.

---

* 2^d ist der Grad der Untergruppe, durch diesen muß also dividiert werden.
** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

Über Wiedervereinigung positiver Ionen mit freien Eektronen.

(Göttinger Dissertation.)

Von **R. d'E. Atkinson** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1928.)

Es wurde experimentell die Frage studiert, ob beim Durchgang eines Strahles positiver Ionen durch eine Elektronenwolke sich Wiedervereinigung durch einen Ionenverlust nachweisen ließe. Da ein meßbarer Effekt nicht eintrat, ließ sich nur eine obere Grenze für die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit berechnen.

Wiedervereinigung zwischen positiven Ionen und Elektronen kann stattfinden als Umkehrung der lichtelektrischen Ionisation von Gasen oder als Umkehrung der ionisierenden Stoßprozesse. Im ersteren Falle muß bei der Wiedervereinigung eine Lichtemission eintreten, im zweiten Falle wird der Prozeß ohne Lichtemission unter dem Einfluß eines Dreierstoßes vor sich gehen. Im folgenden soll von der ersten Art der Wiedervereinigung die Rede sein. Dabei soll von verwickelteren Vorgängen, wie z. B. dem Prozeß, bei dem als Zwischenstufe ein negatives Gasion gebildet wird, abgesehen werden.

Aus korrespondenzmäßigen Betrachtungen und aus dem Verlauf des kontinuierlichen Spektrums am Ende einiger Absorptionsserien kann man schließen, daß die Wahrscheinlichkeit für Wiedervereinigung unter Lichtemission nur dann groß sein kann, wenn die relative kinetische Energie der Ionen und Elektronen klein ist. Das Elektron muß durch Strahlung eine Energie verlieren, die gleich oder größer als die kinetische Energie ist, die es im unendlichen Abstand vom positiven Ion hat. Da die Strahlung, klassisch ausgerechnet, durch die Beschleunigung des Elektrons unter dem Einfluß des positiven Ions hervorgerufen wird, wird bei größerem Abstand der Partikeln, der aus geometrischen Gründen öfter erreicht wird als ein kleiner Abstand, nur wenig Energie ausgestrahlt werden können. Die Fälle, in denen das Elektron etwa unter Energieverlust von 10^{-12} Erg (d. h. der Energie eines 1 Volt-Strahles) oder mehr vom positiven Ion eingefangen wird, müssen daher relativ selten sein. Theoretische Betrachtungen von Kramers*, die das Korrespondenzprinzip zugrunde legten, ließen erwarten, daß auch für langsam fliegende Elektronen die Wahrscheinlichkeit für Wiedervereinigungen sehr klein sein müßte. Hiermit in angenäherter Überein-

* H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

stimmung sind Resultate von Berechnungen, die Eddington* aus astrophysikalischen Daten ermittelt hat. Hiernach sollte man annehmen, daß die Beobachtung der Wiedervereinigung geschlossen aus dem Auftreten von kontinuierlichen Spektren an den Enden von Serien in Emission schwer durchzuführen sei, und in der Tat waren bis vor wenigen Jahren keine Beobachtungen hierüber bekannt.

In letzter Zeit sind jedoch mehrere Arbeiten** erschienen, in denen das Auftreten dieser Spektra mit bemerkenswerter Intensität beobachtet ist. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und auch die Dichte der Ionen und Elektronen sind unter den dort vorliegenden Bedingungen schwer abzuschätzen. Immerhin erschien die Intensität der Kontinua auffällig groß. Ferner hat man zu bedenken, daß in diesen Arbeiten nur die Kontinua an den Enden von Serien bestimmt worden sind, die im Violetten oder Ultravioletten liegen, während man erwarten sollte, daß die Hauptintensität an den Enden der ultraroten Serien liegt***. Daher könnte man nach den vorliegenden Experimenten es für möglich halten, daß der Prozeß der Wiedervereinigung doch häufiger eintritt, als man es nach obigen Überlegungen erwarten sollte. Aus diesem Grunde wurde der Versuch unternommen, nach einer elektrischen Methode die Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen zu bestimmen, wobei es von vornherein klar war, daß diese Methode nur dann geeignet sein würde, einen absoluten Wert der Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit zu bestimmen, wenn diese groß ist, während sie sonst nur eine obere Grenze für diese Wahrscheinlichkeit zu ergeben vermag. In der Tat ist nur das letztere Ziel erreicht worden.

Das Prinzip der Messung besteht in dem Versuch, Ionenstrahlen durch eine Elektronenwolke hindurchzuschicken und festzustellen, ob und wieviel Ionen dabei durch Wiedervereinigung ausscheiden. Die Elektronen müssen aus oben genannten Gründen möglichst kleine Geschwindigkeiten erhalten, also nur durch kleine Potentialdifferenzen beschleunigt werden. Die Ionen dürfen viel größere Potentialdifferenzen durchlaufen, da es nur auf die relative Geschwindigkeit beider Partikeln ankommt. Die

---

* A. S. Eddington, „The Internal Constitution of the Stars", S. 222.

** F. Paschen, Sitzungsber. Akad. Berlin 1926, S. 135; Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **112**, 14, 1926.

*** Geringe Energieausstrahlungen sind häufiger als große; erstere führen nach dem Korrespondenzprinzip zu ultraroter Emission, letztere zur Emission kürzerer Wellen. Hiermit in Übereinstimmung ist, daß im Wiedervereinigungsleuchten die Linien hoher Gliednummer in den beobachteten Serien eine abnorm große Intensität haben.

kleine Masse des Elektrons wird dann vom positiven Ion bei der Wiedervereinigung mitgenommen, ohne daß die Flugrichtung des Ions sich praktisch ändert. Ebenfalls unbeeinflußt bleibt die Flugrichtung bei solchen Zusammenstößen, bei denen keine Wiedervereinigung erfolgt, solange der Impuls des Elektrons klein ist gegenüber dem des Ions.

Um ein anschauliches Maß für die Größe der Wiedervereinigung zu erhalten, ist es praktisch, einen „wirksamen Radius" für die Wiedervereinigung einzuführen, wie es z. B. Eddington in seinen astrophysikalischen Betrachtungen getan hat. Unter wirksamem Radius für die Wiedervereinigung versteht man hierbei den Mindestabstand, in dem die geradlinig extrapolierten Flugbahnen des positiven Ions und des Elektrons sich nahe kommen müssen, damit das Elektron eingefangen wird. In der Quantentheorie hat man nicht zu erwarten, daß jedes Elektron, das mit der gleichen relativen kinetischen Energie und Flugrichtung sich im gleichen Abstand von einem Ion befindet, dasselbe Schicksal erfahren wird. Nach der Wellenmechanik wird das verständlicher, da man überhaupt für das individuelle Teilchenpaar mit bekannten relativen Geschwindigkeiten keine genauen Abstände definieren kann. Trotzdem wird es erlaubt sein, in genau der gleichen Weise, wie es in den Untersuchungen über freie Weglängen von Elektronen und Atomen geschehen ist, absorbierende Querschnitte der Ionen für Elektronen gegebener Geschwindigkeit zu definieren, die als Maß für die Wiedervereinigung angesehen werden können.

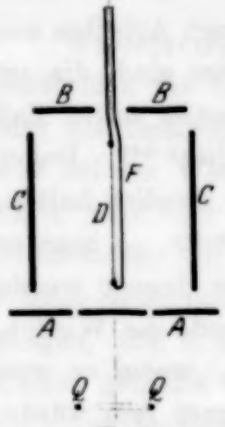


Fig. 1.

Wie der Radius der so definierten Kugel in die Rechnung eingeht, wird am klarsten an einem Beispiel werden, das die geometrische Anordnung der benutzten Versuchsapparatur zugrunde legt. Die Konstruktion des Apparates war bedingt durch die Notwendigkeit, eine möglichst große Zahl langsamer Elektronen zu haben, durch die die positiven Ionen hindurchfliegen sollten. Als Elektronenquelle wurde daher bei der ersten Konstruktion ein Glühdraht von mehreren Zentimetern Länge benutzt, der in Fig. 1 mit *D* bezeichnet ist. Die Stromzuführung aus Nickel, *F*, lag in demselben Azimut wie die Stütze für den mittleren Teil der mit *A* bezeichneten Platte (in den späteren Anordnungen jedoch wurde *F* durch einen zweiten Glühdraht ersetzt; beide Glühdrähte wurden in einem kleinen Stück Nickel festgeklemmt). Die Platte *A*, die einen ringförmigen Schlitz besaß, diente dazu, die Elektronen von dem Raum, in dem sich

die Elektronenquelle Q befand, abzuschirmen. Ferner diente sie als Blende für die Ionen, wie nachher ausführlicher besprochen wird. Durch ein Feld bis 4 oder 5 Volt wurden die Elektronen gegen den Zylinder C beschleunigt, während sie durch eine negative Spannung, die zunächst 6 bis 8 Volt betrug, gehindert wurden, die Platten A und B zu erreichen.

In diesen Raum konnten die Ionen, die von der Quelle Q ausgingen, durch den Schlitz in der Platte A eintreten. Die Ionenquelle Q bestand aus einem Cäsiumoxyd und Eisenoxydgemisch*, das auf einem Platindrahtring aufgetragen war. Das Oxydgemisch verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Kunsmann. Wenn das Oxyd gleichmäßig aufgetragen wird, gelingt es, bei elektrischer Heizung des Ringes bis zur Rotglut Ströme von Cäsiumionen von der Größenordnung 10^{-5} Amp. über mehrere Stunden mit genügender Konstanz zu erhalten. Die Ionen wurden beschleunigt in Richtung auf die Platte A, wobei die beschleunigende Spannung 220 Volt betrug. Der größte Teil wurde natürlich von der Platte aufgefangen; ein kleiner Teil ging senkrecht durch den Schlitz hindurch, wenn die Bedingung erfüllt war, daß die Quelle genau unter dem Schlitz stehen muß, was sich mit einiger Mühe gut durchführen ließ. Da die Ionen 220 Voltstrahlen darstellen, so werden sie nach dem oben Gesagten durch Zusammenstöße mit Elektronen praktisch nicht aus ihrer Richtung abgelenkt. Sie erreichen also die Elektrode B, soweit sie nicht durch Wiedervereinigung zugrunde gehen. Da der durch den Schlitz hindurchgehende Ionenstrom 10^{-7} bis 10^{-6} Amp. betrug und ein Galvanometer von einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Millimeter benutzt wurde, so konnten Änderungen des Stromes nach B von etwa $^1/_5\,\%$ mit Sicherheit abgelesen werden.

Der Raum, in dem positive Ionen und Elektronen sich treffen, und der daner für die Wiedervereinigung in Betracht kommt, ist in dieser Anordnung eine dünne zylindrische Schicht, deren Dimensionen durch den Schlitz in der Platte A bedingt sind. Machen wir die Annahme, daß jede Änderung des Ionenstromes durch Wiedervereinigung bedingt ist (über die Berechtigung dieser Annahme wird weiter unten berichtet), so würde aus dem Ionenverlust der wirksame Radius für Wiedervereinigung folgendermaßen zu berechnen sein:

Es sei L die Länge und R der Radius der zylindrischen Schicht, in der Wiedervereinigung stattfinden kann. Jedes Ion befindet sich in dieser Schicht für eine Zeit $t = \frac{L}{v}$, wenn v die Geschwindigkeit des Ions

* C. H. Kunsmann, Proc. Nat. Acad. **12**, 659, 1926.

bedeutet. Während dieser Zeit hat es die Möglichkeit, mit Elektronen zusammenzutreffen. Da das Ion sich langsam bewegt gegenüber der Geschwindigkeit der Elektronen, kann man so rechnen, als ob die wirksame Fläche des Ions die Zeit t hindurch mit Elektronen beschossen wird. Da durch jedes Quadratzentimeter $\frac{i}{e} \cdot \frac{1}{2\pi RL}$ Elektronen pro Sekunde fliegen, so haben wir für die Zeit t die Zahl $\frac{i}{e} \cdot \frac{1}{2\pi Rv}$ Elektronen einzusetzen. Wenn ein Bruchteil $1/\alpha$ aller Ionen der Wiedervereinigung anheimfällt, muß $\frac{\pi r^2}{2\pi Rv} \cdot \frac{i}{e} = \frac{1}{\alpha}$ sein, also

$$r^2 = \frac{2Rve}{i\alpha}, \tag{1}$$

falls $1/\alpha$ eine kleine Größe ist. Bemerkenswert ist, daß in dieser Formel die Raumladung der Elektronenwolke und auch die Größe des Ionenstromes nicht direkt in Erscheinung treten. Insbesondere fehlt die Größe L. Daher spielt es keine Rolle, wenn die Elektronenemission längs des Glühdrahtes nicht konstant ist. Da der Ionenstrom klein ist gegenüber dem Elektronenstrom, so braucht auch seine Emission längs der Ringelektrode nicht gleichmäßig verteilt zu sein (was auch keineswegs erfüllt war), wenn nur in jedem Zylinderquerschnitt die Elektronen über alle Azimute gleichmäßig verteilt sind.

Der erste Apparat, der nach diesem Plane angefertigt wurde, sollte nur dazu dienen, qualitativ zu untersuchen, ob die Methode überhaupt genügende Empfindlichkeit besäße. Es war schon erkannt worden, daß eine einheitliche Elektronengeschwindigkeit nötig sein würde, jedoch wurde dieser Punkt vorläufig außer acht gelassen.

In den ersten Versuchen wurde ein ganz merklicher Abfall des Ionenstromes beim Einschalten der Elektronen beobachtet. Die Werte für den Radius, die danach abgeschätzt wurden, waren sehr groß. Genaue Zahlen konnten aber nicht angegeben werden, da der Elektronenstrom vorläufig nicht gemessen wurde. Ein Einfluß der beschleunigenden Spannung zwischen Glühdraht und Zylinder konnte auch nicht eindeutig abgeleitet werden. Als Grund dafür wurde angenommen, daß die Hauptwirkung einer solchen Spannungsänderung die sein würde, den Punkt, von dem die langsamsten, also wirksamsten Elektronen herkamen, längs des Glühdrahtes zu verschieben. Später wurden immer Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit verwendet. Der Effekt trat wieder ein, und die Werte für den Radius konnten ausgerechnet werden; letztere waren

zuerst regelmäßig sehr groß, aber auch sehr unsicher; sie schienen mit der Zeit abzunehmen.

Der unerwartet große Querschnitt, der scheinbar nach diesen Vorversuchen sich ergab, ließ es besonders wichtig erscheinen, alle anderen Möglichkeiten, durch die der Ionenstrom auch ohne Wiedervereinigung herabgesetzt werden könnte, in Betracht zu ziehen. Von diesen sind einige schon von Anfang an erkannt worden, andere dagegen erst später ermittelt. Sie seien hier kurz zusammengefaßt.

1. Um festzustellen, daß nicht Elektronen trotz des Gegenfeldes die Auffangeplatte erreichten, wurde ermittelt, daß beim Einschalten des Elektronenstromes unter Weglassen des Ionenstromes kein negativer Strom durch das Galvanometer floß. Diese Kontrolle wurde bei sämtlichen Messungen immer wieder gebraucht. Da also die Geschwindigkeit der Elektronen, wenn sie auch viel größer ist als die der Ionen, trotzdem nicht ausreicht, um sie gegen das Feld zur Auffangeplatte zu bringen, so konnten auch keinerlei Zusammenstöße zwischen Ionen und Elektronen sie so ablenken und beschleunigen, daß das möglich wäre. Wenn ein Ion ein Elektron „mitschleppen" sollte, so müßte das Gebilde als ein vielleicht angeregtes, aber sicher neutrales Atom angesehen werden.

2. Es ist unbedingt zu vermeiden, daß Elektronen durch das die Ionen beschleunigende Feld zur Ionenquelle herübergezogen werden. Das wäre möglich, wenn dieses Feld durch einen Durchgriff durch den Schlitz das Bremsfeld kompensieren würde. Trotzdem dies unwahrscheinlich schien, wurde daher bei späteren Versuchen der Schlitz durch ein vorgelegtes Drahtnetz, das sich auf gleichem Potential wie die Platte befand, geschützt, so daß ein längerer Raum vor dem Schlitz feldfrei war.

3. Es bestand die Möglichkeit, daß von der Ionenquelle außer den Cäsiumionen auch noch schwere geladene Partikeln abgegeben werden konnten. Diese würden durch ihren langsamen Flug und durch einen größeren Teilchenradius besonders für die Wiedervereinigung in Frage kommen und eine Wiedervereinigung normaler Gasionen vortäuschen können. Eine solche Möglichkeit wurde besonders deshalb erwogen, weil sich ergab, daß die scheinbare Wiedervereinigung, wie oben gesagt, mit längerer Betriebsdauer der Röhre allmählich abnahm, was als eine Verarmung an schweren Partikelchen gedeutet werden konnte.

Die bisher über die Emission dieser Oxydquellen durchgeführten e/m-Untersuchungen* genügen nicht zur Entscheidung dieser Frage, da

* H. A. Barton, G. P. Harnwell und C. H. Kunsmann, Phys. Rev. (2) 27, 739, 1926.

die Apparatur nur zur Feststellung von normalen Ionenmassen gebaut war*. Daher wurden in einer Hilfsapparatur die benutzten Oxydelektroden auf das Vorkommen solcher schwerer Ionen magnetisch genau untersucht. Die Anordnung war sehr einfach, da nur festgestellt zu werden brauchte, ob ein durch für Cs-Ionen hinreichende Felder praktisch nicht ablenkbarer Teil des Ionenstromes vorhanden wäre. Da das Resultat für verschieden behandelte Oxydelektroden jeden Alters eindeutig negativ war, erübrigt sich eine genaue Beschreibung dieser Versuche.

Mancherlei Abänderungen der Apparatur, die hier übergangen werden sollen, ergaben keine Deutungen für die zeitliche Inkonstanz und für die unerwartete Größe der Wiedervereinigung, bis schließlich festgestellt wurde, daß die ganze Erscheinung durch einen unerwarteten Wandladungseffekt verursacht war. Die Glaswand vor der Platte *A* lud sich nämlich durch Streuung der Ionen positiv auf; diese Ladung bedingte eine Konzentration des Ionenstrahls und verursachte eine Vergrößerung desjenigen Teiles des Ionenstromes, der den Schlitz passierte. Beim Einschalten des Elektronenstromes wurde die Wandladung kompensiert, der Ionenstrom durch den Schlitz nahm daher ab.

Ursprünglich war das Auftreten des umgekehrten Effekts für möglich gehalten worden, d. h. es wurde erwartet, daß bei Auftreten einer Wandladung der Strom verkleinert werden würde. Da dieser Effekt im allgemeinen ausblieb und der Strom sehr konstant bleiben konnte, wurde längere Zeit hindurch angenommen, daß keine Störungen durch Wandladungen vorlägen.

Nachdem die wahre Lage festgestellt worden war, wurde eine Apparatur gebaut, die dieselben Prinzipien benutzte wie die vorher angegebene, aber sowohl Störungen durch Wandladungen ausschloß wie einen größeren Elektronenstrom bei einheitlicher Geschwindigkeit gestattete. Die benutzte Apparatur ist durch die Fig. 2 wiedergegeben. Die Elektronenquelle *D* war von einer Spirale *S* umgeben, die positiv aufgeladen war, um die Raumladung in der Nähe der Elektronenquelle zu verkleinern. Um Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit zu erhalten, wurde mit einem rotierenden Unterbrecher die Heizspannung periodisch in den Zeiten abgeschaltet, in denen der Elektronenstrom gemessen wurde. Zwei verschiedene Methoden, die hierzu benutzt wurden, sollen weiter unten beschrieben werden, da sie erheblich von den bisher gebrauchten Anordnungen abweichen. Die durch die Windungen der

* H. D. Smyth, Phys. Rev. (2) **25**, 452, 1925.

Drahtspirale hindurchtretenden Elektronen wurden zwischen Spirale und Drahtnetz N wieder verzögert, so daß sie als etwa 1 Volt-Strahlen in den nunmehr feldfreien zylindrischen Wiedervereinigungsraum eintraten. Einen Schutz gegen das Auftreten von Wandladungen in dem Raume, in dem sich die Ionenquelle befand, bot der Zylinder Z. Die Apparatur wurde durch mehrstündiges Glühen des Zylinders C sowie durch überall angebrachte Öfen angeheizt. Besonderer Wert wurde auf gutes Auspumpen gelegt, was mit einer Datepumpe unter Verwendung weiter Rohrverbindungen erreicht wurde.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen wurde in der üblichen Weise gemessen, indem der Zylinder C stufenweise negativ gegenüber N gemacht wurde. Es ergab sich (wenigstens bis zu den mittleren Stromstärken) eine ziemlich normale Verteilung, mit einer Halbwertsbreite von etwa $^3/_4$ Volt. Bei einigen Messungen der Wiedervereinigung wurde der Zylinder C ebenfalls auf ein negatives Potential gebracht, wie am Voltmeter v_2 abgelesen werden konnte. Hierdurch wurde ein Bruchteil der Elektronen gerade in der zylindrischen Schicht, in der die positiven Ionen sich befanden, zur Umkehr gebracht. Man erhält in diesen Fällen ganz langsame Elektronen, muß aber dafür den Nachteil in Kauf nehmen, daß die Raumdichte und Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen an der kritischen Stelle unbekannt ist.

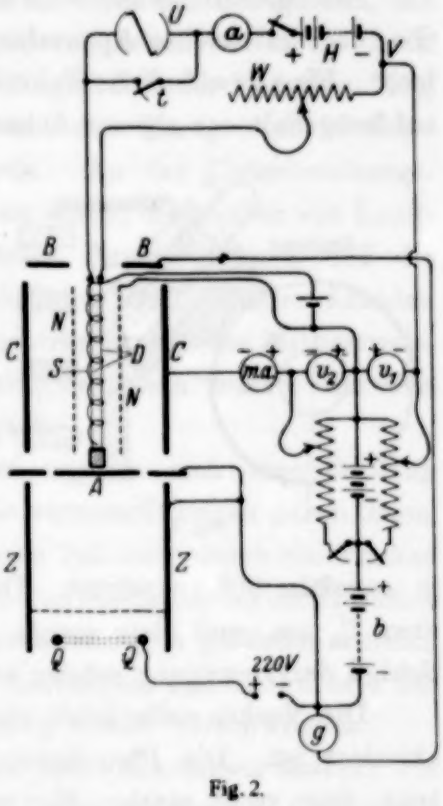


Fig. 2.

Etwas näher soll auf die Methoden, einheitliche Elektronen zu erhalten, eingegangen werden, da die hier gemachten Erfahrungen auch bei anderen Untersuchungen von Nutzen sein könnten. Aus geometrischen Gründen wäre eine Gouchersche Äquipotentialkathode ungeeignet gewesen; es mußte also zu dem Verfahren, das zuerst Otto v. Bayer eingeführt hat, übergegangen werden, den Heizstrom periodisch zu unterbrechen und in den Pausen die Messung auszuführen. Die in der Literatur beschriebenen Anordnungen der Art scheinen nicht einwandfrei zu sein, da während der Heizperioden die Galvanometerelektrode einfach abge-

schaltet wurde. Dann wird während der Heizperiode das isolierte System sich aufladen, und falls die Isolation genügend groß ist, wird beim Wiedereinschalten doch der Strom mitgemessen, der während der Heizperiode die Elektrode erreichte. Wenn die Kapazität so groß ist, daß die Aufladung der Elektrode keine Störung verursacht, wird der ganze Strom auf diese Weise gemessen, genau als ob kein Unterbrecher vorhanden wäre; sonst hat man offenbar kompliziertere Verhältnisse im Entladungsrohr zu erwarten. Eine ungenügende Isolation kann eventuell die Lage etwas verbessern, jedoch in ganz unübersehbarer Weise. Man muß also das Galvanometer während der Heizperiode nicht ausschalten, sondern kurzschließen.

Die hierfür benutzte Anordnung war in Anlehnung an eine von Goetz* gebrauchte Apparatur gebaut, aber doch ihr gegenüber vereinfacht. Eine gewöhnliche Fahrradkugellagernabe wurde in einer Drehbank auf festgehaltener eigener Achse abgedreht, bis die zwei Enden zylindrisch waren und genau liefen. Dann wurde ein Messingzylinder von etwa 6 cm Durchmesser ausgebohrt, bis er fest auf die Nabe aufgedrückt werden konnte. Der Zylinder wurde dann ebenfalls auf dem Kugellager abgedreht, bis er genau lief. Die eine Hälfte wurde dann zu zwei sehr flachen Nockenwellen von

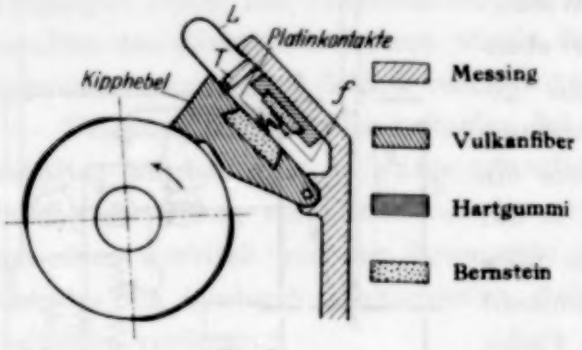


Fig. 3.

je ungefähr 90° ausgefräst. Die ganze Hebebewegung der Wellen war etwa $^3/_4$ mm, und diese wurde über etwa 15° ausgebreitet; Anfang und Schluß der Bewegung setzten sehr allmählich ein.

Die Nockenwelle trieb eine Kontaktvorrichtung, wie sie in Fig. 3 skizziert ist. Die Phosphorbronzefeder *f*, die den oberen Platinkontakt trug, war recht stark. Sie wurde zunächst so gestellt, daß ihre Bewegung beim Kontaktschließen nur ganz minimal war; der Fuß des Kipphebels wurde dann gefeilt, bis die Kontaktdauer ungefähr $^1/_4$ Umdrehung war, und die Feder *f* nochmals so weit gebogen, bis die Dauer möglichst genau 90° betrug, wobei keine merkliche Änderung ihrer Lage nötig war. Die Stahlfeder *L*, die den Kipphebel herunterdrücken sollte, war so abgeglichen, daß sie keine sehr große Reibung verursachte. Da dann die Federkraft allein nicht genügen konnte, um den Kipphebel an

* A. Goetz, ZS. f. Phys. **42**, 365, 1927.

großen Schwingungen zu hindern, wurde ein fester Stab T eingebaut, der dem Kipphebel keine stärkere Bewegung erlaubte, als durch die Nockenwelle erzwungen wurde. Sämtliche stromführenden Teile waren mit Bernstein isoliert, und alle Verbindungen wurden gelötet, da die Erschütterungen bei hoher Tourenzahl erheblich waren. Ein zweiter Kipphebel, dem ersten genau ähnlich, war auf derselben Nockenwelle angebracht, der den Elektronenstromkreis bedienen sollte.

Die Starkstromunterbrechung, die den Heizstrom periodisch ein- und ausschaltete, wurde auf dem anderen Ende des Zylinders angebracht. Metallfedern, die nicht geölt werden durften, schleiften auf Messingflächen, die auf einem Hartgummiring montiert waren. Wenn die Metallfedern den Messingkontakt verließen, so berührten sie nicht das Hartgummi, das gegenüber dem Messing versenkt war, sondern blieben frei in der Luft. Das war nötig, um zu vermeiden, daß der Augenblick der Unterbrechung durch Metallteilchen, die vom Messing auf das Hartgummi herübergerieben werden konnten, verzögert wurde. An der Unterbrechungsstelle waren manchmal geringe Fünkchen zu sehen; wenn aber ein Lichtbogen entstanden sein sollte, so war seine Dauer so kurz, daß die Unterbrechungsstelle auf genauer als 1^0 definiert war. Fehler konnten hierbei nicht entstehen, da der Galvanometerkreis und der Milliamperemeterkreis um mehrere Grad länger kurzgeschlossen waren, als den Kontaktzeiten des Heizstromkreises entsprach.

In der Benutzung des Unterbrechers ergaben sich eine Zeitlang starke Störungen im Galvanometerkreis, die verursacht waren durch Ionen, die an den Bürsten des Triebmotors, und zum Teil auch durch die Funken an den Heizstromkontakten, gebildet wurden und durch den bei der Rotation entstehenden Luftstrom auf die Galvanometerleitungen geblasen wurden. Saubere elektrostatische Abschirmung der Leitungen, und Einkapseln des Motors und Unterbrechers, ließ diese Störung wieder verschwinden.

Schließlich arbeitete der Unterbrecher fast vollkommen sauber, wie durch galvanometrische Messungen in einem Potentiometerkreis festgestellt werden konnte. Die Tourenzahl konnte dabei bis 2500 Touren pro Minute gesteigert werden, was einer Unterbrechungszahl von 80 pro Sekunde entsprach. Im allgemeinen wurden jedoch 1500 Touren pro Minute gebraucht, da bei höheren Geschwindigkeiten die Beanspruchung der Apparatur sehr erheblich war.

Da bei dieser Anordnung die gemessenen Ströme in der halben Zeit durch die Strommesser hindurchfließen, so ist in der oben angegebenen Formel (1) für r^2 ein Faktor 2 im Nenner einzusetzen.

Einfacher noch erwies sich eine zweite Anordnung, die die Notwendigkeit völlig umging, den Galvanometer- bzw. den Milliamperemeterkreis mit einem Unterbrecher zu verbinden. Es wurden nämlich die Glühelektronen während der Heizperioden durch ein Gegenfeld gehindert, das Drahtnetz N zu erreichen. Dann fließt allerdings der Ionenstrom einen Bruchteil der Zeit ohne Einwirkung, während nur in dem anderen Teil eine Wiedervereinigung möglich ist. Es verschwindet somit der Faktor 2 von der Formel (1) wieder, was einer Halbierung der Empfindlichkeit entspricht. Die erhöhte Konstanz des Heizstromes und Störungsfreiheit des Galvanometerkreises, die hierbei erreicht wurden, überwogen aber diesen Nachteil ganz entschieden. Eine leichte Überlegung zeigt, daß die ursprüngliche Formel nun richtig ist, gleichgültig wie groß die Zeit ist, in der kein Elektronenstrom fließt.

Der Unterbrecher war nun ein gewöhnlicher leuchtgasgefüllter Quecksilberunterbrecher, der wesentlich sicherere Kontaktschließung erlaubte. Statt aber der normalerweise benutzten vier Unterbrecherstellen pro Umdrehung wurde ein gezackter Metallkranz eingesetzt, der 32 Unterbrechungen je Tourenzahl erlaubte.

Die Anwendung des Unterbrechers ist in Fig. 2 angegeben. Der Heizstromkreis besteht aus der Batterie H, dem Unterbrecher U, dem Glühdraht D und einem Regulierwiderstand W. Der Verbindungspunkt V zwischen Heizstromkreis und Gitterspannungsvorrichtung muß hinter dem Widerstand W liegen (wie gezeichnet) und es muß der positive Pol der Batterie mit dem Unterbrecher verbunden sein. Es ist nun klar, daß während der Perioden, in denen der Unterbrecher offen ist, das Potential vom Glühdraht dasselbe ist wie das von V, da der kleine Emissionsstrom, der durch W fließen muß, nichts ausmacht. V ist also der Nullpunkt, von dem aus die nominale beschleunigende Spannung der Elektronen gerechnet werden kann; diese Spannung wird demgemäß auf dem Voltmeter v_1 abgelesen. Wenn aber der Heizstromkreis durch den Unterbrecher geschlossen ist, ist der ganze Glühdraht positiv gegen V, und zwar wenigstens um einen Wert $P = J \cdot W$, wenn J der Heizstrom ist. Es ist leicht zu erreichen, daß P größer ist als $v_1 +$ Kontaktspannung usw., so daß während der Heizperiode überhaupt keine Elektronen das Drahtnetz N erreichen können.

Einige Worte müssen noch gesagt werden über die Anordnung der Zacken der Kranzelektrode, die vom Quecksilberstrahl getroffen werden und den Heizstromkreis schließen. Die Zacken waren V-förmig geschnitten, und es war möglich, die Höhe des Kranzes relativ zum Queck-

silberstrahl während des Betriebes zu verstellen. Dadurch konnte die Heizdauer nach Belieben verändert werden; sie konnte auch gemessen werden, indem bei schwacher Heizung der Unterbrecher mittels des Schalters t kurzgeschlossen und die hierdurch bewirkte Vergrößerung des Heizstromes abgelesen wurde. Die Heizdauer konnte in der Tat bis auf ein Zehntel der Gesamtzeit herabgesetzt werden; es ist offenbar vorteilhaft, sie möglichst klein zu wählen, da der Elektronenstrom während der ganzen übrigen Zeit fließen kann; er wird also, falls die Emission konstant bleibt, dementsprechend vergrößert.

Daß tatsächlich die Temperatur des Drahtes konstant blieb, geht aus folgender Überschlagsrechnung hervor. Der Glühdraht bestand aus Wolfram von 0,1 mm Radius, besaß also eine Wärmekapazität, bei den in Frage kommenden Temperaturen, von $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ Kalorien pro Zentimeter. Für eine effektive Temperatur von 2500° absolut ist die Strahlung $53{,}8\ \mathrm{cal} \cdot \mathrm{cm}^{-2}\ \mathrm{sec}^{-1}$,- also in diesem Falle $3{,}38\ \mathrm{cal} \cdot \mathrm{cm}^{-1}\ \mathrm{sec}^{-1}$. Der Unterbrecher machte 1800 Touren in der Minute; wenn er also auf eine Heizdauer von ein Sechstel eingestellt war, war die Dauer des Nichtheizens

$$\frac{5}{6} \cdot \frac{1}{32} \cdot \frac{60}{1800} = \frac{1}{1153}\ \mathrm{sec}.$$

Der Temperaturfall in dieser Zeit war also, wenn wir nur die Strahlung berücksichtigen,

$$\frac{3{,}38}{2{,}7 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{1}{1153} = 11°,$$

d. h. unwesentlich. Der Wärmeverlust durch Leitung wird nur an den Drahtenden eine Rolle spielen, so daß es berechtigt sein wird, ihn zu vernachlässigen.

Die Elektronenstromstärke, die mit dieser Heizmethode erzielt wurde, betrug etwa 2 Milliampere bei 2 Volt beschleunigender Spannung. Prinzipiell wäre es möglich gewesen, noch höhere Stromstärken zu erhalten; hierbei bewirkte aber die intensive Heizung eine kleine Gasabgabe, die durch die starke Emission zur Ionisation Anlaß gab; da der Apparat infolge des Bremsfeldes vor der Platte B als ein recht empfindliches Ionisationsmanometer arbeitete, war die Empfindlichkeit der Wiedervereinigungsversuche durch diese Störung begrenzt.

Ein Versuch, die aus dem Restgas gebildeten positiven Ionen durch ein zweites Bremsfeld von der Platte B fernzuhalten, blieb ohne Erfolg. Da die Heizspannung jetzt über 40 Volt betrug, mußten recht große Felder gebraucht werden, die dann zu neuen Störungen führten.

Innerhalb der hierdurch bedingten Genauigkeit konnte keine Wiedervereinigung festgestellt werden. Am empfindlichsten waren wahrscheinlich Versuche, bei denen die an N gelegte Spannung etwa 6 Volt betrug und eine Bremsspannung* von etwa 4 Volt am Zylinder C verwandt wurde. Hierdurch wurde der Teil des Elektronenstromes, der den Zylinder C erreichte, auf etwas unter die Hälfte reduziert. Der Strom ohne Bremsfeld war dann 4 Milliampere; der Strom durch die Wiedervereinigungsschicht hatte (auch bei Vorhandensein des Bremsfeldes) mindestens die gleiche Größe, da ein großer Bruchteil der Elektronen zweimal durch diese Schicht hindurchflog. Es konnte dabei kein Abfall des Ionenstromes festgestellt werden, der die Meßgenauigkeit von $^1/_3$% überstieg. Setzen wir also $\alpha = 300$, $i = 4$ Milliamp. in die Formel (1) ein, so erhalten wir als obere Grenze für den Wiedervereinigungsradius des Cäsiumions $r = 7 \cdot 10^{-7}$ cm. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist, wie oben ausgeführt, bei dieser Anordnung nicht genau anzugeben. Sicherlich waren die meisten Elektronen langsamer als 1 Volt-Strahlen, und beinahe alle langsamer als 3 Volt-Strahlen.

Zusammenfassung. Es wurde versucht, nach einem elektrischen Verfahren Wiedervereinigung von Cäsiumionen und Elektronen zu bestimmen. Das negative Resultat erlaubte eine obere Grenze für die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit anzugeben. Ferner wurden in der Arbeit Formen von rotierenden Unterbrechern und Schaltweisen beschrieben, die für Untersuchungen, bei denen es auf Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit ankommt, allgemein verwendbar sein dürften.

Nachtrag. Nach Fertigstellung dieser Arbeit sind zwei Untersuchungen erschienen, die gestatten, die Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung etwas genauer abzuschätzen, als es bei Beginn der Arbeit möglich war. Einmal hat Little** die absolute Wahrscheinlichkeit der Ionisation durch Lichtabsorption vom Grundzustande aus untersucht, und ferner hat Mohler*** die relative Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung für den Grundzustand und einige wenige Anregungszustände gemessen. Eine Kombination ihrer Resultate gestattet die absolute Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung in den Grundzustand festzulegen

* Da bei der benutzten Schaltung die Bremsspannung (Batterie b in Fig. 2) von der Ionenspannung zu subtrahieren ist, um die Geschwindigkeit innerhalb des Zylinders Z zu erhalten, so entsprach diese einer Spannung, bei den letzten Versuchen, von etwa 180 Volt.

** E. M. Little, Phys. Rev. (2) **30**, 109 u. 963, 1927.

*** F. L. Mohler, ebenda **31**, 187, 1928.

und größenordnungsmäßig hieraus die Gesamtwiedervereinigung in alle Anregungszustände abzuschätzen.

Zur Durchführung der Rechnung muß man jedoch eine Beziehung haben zwischen der Ionisationswahrscheinlichkeit eines Atoms und der Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit eines Ions mit einem Elektron entsprechender Energie. Dabei ist es bequem, für die Ionisationswahrscheinlichkeit in gleicher Weise einen „Radius eines Atoms" rechnungsmäßig einzuführen, wie wir es oben für die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit getan haben. Ionisation soll entstehen, wenn ein punktförmig gedachtes Quant auf eine um den Mittelpunkt des Atoms geschlagene Kugel mit dem in Frage kommenden Radius auftrifft. Der so durch den Absorptionskoeffizienten definierte Radius für Ionisation ist aber durchaus nicht identisch mit dem in vorliegender Arbeit benutzten Radius für die Wiedervereinigung. Das Verhältnis zwischen ihnen kann man aus einer Arbeit von Milne* entnehmen, der eine Beziehung zwischen den Wahrscheinlichkeiten der Wiedervereinigung und Ionisation auf thermodynamischer Grundlage ermittelt hat. Schreiben wir sein Resultat um, indem wir die wirksamen Radien einführen, so lautet Milnes Formel

$$\frac{p \cdot \eta(v)}{q \cdot \xi(\nu)} = \sqrt{\frac{2g}{\sigma}}.$$

Hier sind p und q die Impulse des Elektrons bzw. des Lichtquants; η und ξ die Radien des Ions bzw. Atoms; g und σ das Quantengewicht bzw. die Symmetriezahl des durch die Wiedervereinigung gebildeten (wohl angeregten) Atoms. Die Geschwindigkeit v des Elektrons und die Frequenz ν des Lichtquants sind durch die Beziehung verknüpft, daß $\frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0)$ ist, wo $h\nu_0$ die Ionisierungsarbeit des (ebenfalls angeregten) Atoms bedeutet.

Um einen Vergleich mit der Erfahrung vorzunehmen, setzen wir in diese Gleichung Werte ein, wie sie in den Versuchen von Little vorkommen. Wir benutzen die aus der Wellenlänge 3130 Å sich ergebende Frequenz, die kurz hinter der Seriengrenze liegt. Die lichtelektrisch emittierten Elektronen haben unter dieser Bedingung kinetische Energie von $^1/_{15}$ Volt. Das ist die Größenordnung der Energie der langsamsten Elektronen, die man bei Untersuchung über Wiedervereinigung wohl gerade noch verwenden kann. Man erhält dann für das Verhältnis der Radien $3 \cdot 10^{-2}$, einen Wert, der zeigt, daß selbst unter diesen Bedingungen

* E. A. Milne, Phil. Mag. **47**, 209, 1925.

der Radius für Wiedervereinigung noch wesentlich kleiner ist als der für die lichtelektrische Ionisation.

Diesen Faktor benutzen wir nun, um aus Littles Resultaten über Ionisation von normalen Atomen die Wiedervereinigung in den Normalzustand der Atome absolut auszurechnen. Leider müssen wir aber bei dieser Rechnung aus experimentellen Gründen eine Unsicherheit in Kauf nehmen. Little hat nämlich die Zahl seiner Ionen durch Anfnahme eines Sättigungsstromes zwischen zwei Platten gemessen, die sich im Innern eines langen, mit Cäsiumdampf gefüllten Rohres befanden. Das Licht mußte eine 15 cm dicke Schicht von Cäsiumdampf von einem Drucke von 0,027 mm passieren, ehe es den Raum zwischen den Kondensatorplatten erreichte. Ob hierdurch ein merklicher Fehler (durch Überlagerung von etwa an dieser Stelle liegender Absorption von Cäsiummolekülbanden) entstanden ist, ist nicht gewiß. Wenn aber durch Absorption eine merkliche Schwächung des Lichts entstanden ist, so kann sie das Resultat wohl kaum um mehr als um den Faktor 10 herabgesetzt haben. Da es uns darauf ankommt, eine obere Grenze für den Radius der Wiedervereinigung zu berechnen, so wollen wir den Faktor 10 zur Berücksichtigung dieser Unsicherheit einsetzen.

Ferner hat man zu bedenken, daß nach neueren Untersuchungen Cäsium zum Teil zweiatomig ist, während Little so rechnet, als ob der Gesamtdruck nur durch einatomigen Cäsiumdampf bedingt sei. Nehmen wir an, daß der Dissoziationsgrad nur 20 % sei, was sicher eine untere Grenze darstellt, so hätten wir noch mal die Littleschen Resultate mit einem Faktor 5 zu multiplizieren. Rechnen wir dann Littles Zahlen um unter Benutzung des Faktors 50, so erhalten wir als obere Grenze des Wirkungsquerschnitts für Wiedervereinigung in den Grundzustand für $^1/_{15}$ Volt Elektronen

$$2{,}21 \cdot 10^{-21} \cdot 50 \cdot (3 \cdot 10^{-2})^2 = 10^{-22}\,\mathrm{cm}^2.$$

Diesen Wert wenden wir auf Mohlers Versuche an.

Mohler fand, daß die Wiedervereinigung in den $2P$-Term des Cäsiums etwa hundertmal stärker sei, als die Wiedervereinigung in den Grundzustand. Für die Wiedervereinigung in den nächst höheren Anregungszustand findet er wiederum einen etwas kleineren Wert als für den $2P$-Zustand. Die Relativwerte sollen jedoch nach ihm etwas von der Elektronengeschwindigkeit abhängig sein. Ob wirklich die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen oder andere Gründe für die Schwankung der Resultate maßgebend sind, möchten wir aber als unsicher ansehen; ein theorethischer Grund für Mohlers Behauptung ist jedenfalls schwer

einzusehen. Überdies scheint es aus korrespondenzmäßigen Gründen überraschend, daß schon beim zweiten Anregungszustand die Wahrscheinlichkeit für die Wiedervereinigung abnehmen soll. Man könnte also versucht sein anzunehmen, daß die Wahrscheinlichkeit zunächst gar nicht abfällt, oder sogar noch langsam steigt, wenn vollkommene Störungsfreiheit erreicht ist; demnach entsteht die Frage, ob man überhaupt aus diesen Daten eine Gesamtwahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung in alle Anregungszustände wird ableiten können, da es ja eine unendliche Zahl von Anregungszuständen gibt. Es scheint uns aber gerechtfertigt, wenigstens alle Anregungszustände über die hundert niedrigsten hinaus (etwa 14 *S*-Zustände, 13 *P*-Zustände usw.) zu vernachlässigen, wie aus folgender Überlegung hervorgehen mag. Für die Wiedervereinigungsmessung kommen, wie erwähnt, kaum Elektronen in Frage, die langsamer sind als $^1/_{15}$ Volt-Strahlen. Folglich werden wir von den kontinuierlichen Spektren die Stücke vernachlässigen können, die zwischen der Seriengrenze und den Frequenzen liegen, die bei Absorption den Elektronen eine kinetische Energie von $^1/_{15}$ Volt geben können. Nun wird man aber wohl annehmen dürfen, daß die kontinuierlichen Spektra sich mit merklicher Intensität über keine größeren Frequenzbereiche erstrecken als die dazugehörigen Serien. Dann aber fallen wegen ihrer geringen Erstreckung sicherlich alle die Kontinua fort, die zu angeregten Atomen mit der Hauptquantenzahl 15 bei Wiedervereinigung führen würden. Zur Berechnung der oberen Grenze der Wiedervereinigung für $^1/_{15}$ Volt-Strahlen kommen wir dann, wenn wir nur 100 Kontinua berücksichtigen und ihnen etwa je hundertmal die Intensität des Kontinuums der Absorptionsserie zuschreiben. Man würde so erhalten $10^{-18}\,\mathrm{cm}^2$ für den wirksamen Querschnitt der Wiedervereinigung. Daraus ergibt sich ein Radius von höchstens 10^{-9} cm. Man sieht somit, daß, trotzdem hier der Maximalwert für den Radius der Wiedervereinigung abgeschätzt wurde, dieser immer noch fast tausendmal kleiner ist als der mit unseren Methoden der Messung bisher erreichte.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Franck, der mir dieses Problem vorschlug, möchte ich an dieser Stelle für sein stets lebhaftes Interesse an der Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und für seine freundliche Hilfsbereitschaft, die weit über jede Verpflichtung hinausging, meinen herzlichsten Dank aussprechen. Für das Stipendium des „International Education Boards“, das mir das Studium in Göttingen ermöglichte, bin ich ebenfalls zu ergebenem Danke verpflichtet.

Zur Quantentheorie des Atomkernes.

Von **G. Gamow**, z. Zt. in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1928.)

Es wird der Versuch gemacht, die Prozesse der α-Ausstrahlung auf Grund der Wellenmechanik näher zu untersuchen und den experimentell festgestellten Zusammenhang zwischen Zerfallskonstante und Energie der α-Partikel theoretisch zu erhalten.

§ 1. Es ist schon öfters* die Vermutung ausgesprochen worden, daß im Atomkern die nichtcoulombschen Anziehungskräfte eine sehr wichtige Rolle spielen. Über die Natur dieser Kräfte können wir viele Hypothesen machen.

Es können die Anziehungen zwischen den magnetischen Momenten der einzelnen Kernbauelemente oder die von elektrischer und magnetischer Polarisation herrührenden Kräfte sein.

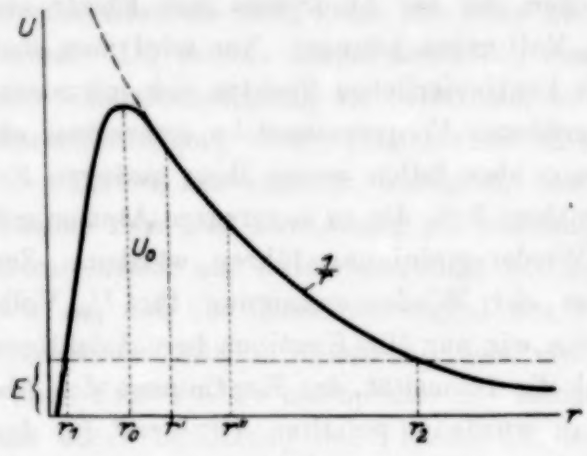


Fig. 1.

Jedenfalls nehmen diese Kräfte mit wachsender Entfernung vom Kern sehr schnell ab, und nur in unmittelbarer Nähe des Kernes überwiegen sie den Einfluß der Coulombschen Kraft.

Aus Experimenten über Zerstreuung der α-Strahlen können wir schließen, daß, für schwere Elemente, die Anziehungskräfte bis zu einer Entfernung $\sim 10^{-12}$ cm noch nicht merklich sind. So können wir das auf Fig. 1 gezeichnete Bild für den Verlauf der potentiellen Energie annehmen.

Hier bedeutet r'' die Entfernung, bis zu welcher experimentell nachgewiesen ist, daß Coulombsche Anziehung allein existiert. Von r' beginnen die Abweichungen (r' ist unbekannt und vielleicht viel kleiner als r'') und bei r_0 hat die U-Kurve ein Maximum. Für $r < r_0$ herrschen schon die Anziehungskräfte vor, in diesem Gebiet würde das Teilchen den Kernrest wie ein Satellit umkreisen.

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 243, 1926; E. Rutherford, Phil. Mag. **4**, 580, 1927; D. Enskog, ZS. f. Phys. **45**, 852, 1927.

Diese Bewegung ist aber nicht stabil, da seine Energie positiv ist, und nach einiger Zeit wird das α-Teilchen wegfliegen (α-Ausstrahlung). Hier aber begegnen wir einer prinzipiellen Schwierigkeit.

Um wegzufliegen, muß das α-Teilchen eine Potentialschwelle von der Höhe U_0 (Fig. 1) überwinden, seine Energie darf nicht kleiner als U_0 sein. Aber die Energie der α-Partikel ist, wie experimentell nachgewiesen ist, viel kleiner. Z. B. findet man * bei der Untersuchung der Streuung von RaC'-α-Strahlen, als sehr schnelle Partikel, an Uran, daß für den Urankern das Coulombsche Gesetz bis zu einer Entfernung von $3{,}2 \cdot 10^{-12}$ cm gilt. Andererseits haben die von Uran selbst emittierten α-Partikeln eine Energie, die auf der Abstoßungskurve einem Kernabstand von $6{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm (r_2 in Fig. 1) entspricht. Soll eine α-Partikel, die aus dem Inneren des Kernes kommt, wegfliegen, so müßte sie das Gebiet zwischen r_1 und r_2 durchlaufen, wo ihre kinetische Energie negativ wäre, was nach klassischen Vorstellungen natürlich unmöglich ist.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, machte Rutherford ** die Annahme, daß die α-Partikel im Kerne neutral ist, da sie dort noch zwei Elektronen enthalten soll. Erst bei einem gewissen Kernabstand jenseits des Potentialmaximums verliert sie, nach Rutherford, ihre beiden Elektronen, die in den Kern zurückfallen, und fliegt weiter unter Entwirkung der Coulombschen Abstoßungskraft. Aber diese Annahme scheint sehr unnatürlich und dürfte kaum den Tatsachen entsprechen.

§ 2. Betrachten wir die Frage vom Standpunkt der Wellenmechanik, so fällt die oben erwähnte Schwierigkeit von selbst fort. In der Wellenmechanik nämlich gibt es für ein Teilchen immer eine von Null verschiedene Übergangswahrscheinlichkeit, von einem Gebiet in ein anderes Gebiet gleicher Energie, das durch eine beliebig, aber endlich hohe Potentialschwelle von dem ersten getrennt ist ***.

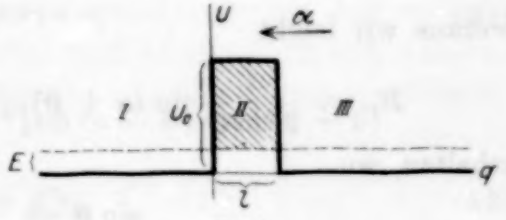


Fig. 2.

Wie wir weiter sehen werden, ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Überganges allerdings sehr klein. und zwar um so kleiner, je

* Rutherford, l. c., S. 581.
** Derselbe, l. c., S. 584.
*** Siehe z. B. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66, 1928; Nordheim, ZS. f. Phys. **46**, 833, 1927.

höher die zu überwindende Potentialschwelle ist. Um diese Tatsache zu erläutern, wollen wir ein einfaches Beispiel untersuchen.

Wir haben eine rechteckige Potentialschwelle und wir wollen die Lösung der Schrödingerschen Gleichung finden, welche den Durchgang der Partikel von rechts nach links darstellt. Für die Energie E schreiben wir die Wellenfunktion ψ in der folgenden Form:

$$\psi = \Psi(q) \cdot e^{+\frac{2\pi i E}{h} t},$$

wo $\Psi(q)$ der Amplitudengleichung:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial q^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\Psi = 0 \tag{1}$$

genügt.

Für das Gebiet I haben wir die Lösung

$$\Psi_{\mathrm{I}} = A \cos(kq + \alpha),$$

wo A und α zwei beliebige Konstanten sind und

$$k = \frac{2\pi\sqrt{2m}}{h} \cdot \sqrt{E} \tag{2a}$$

bedeutet. In dem Gebiet II lautet die Lösung

$$\Psi_{\mathrm{II}} = B_1 e^{-k'q} + B_2 e^{+k'q},$$

wo

$$k' = \frac{2\pi\sqrt{2m}}{h}\sqrt{U_0 - E} \tag{2b}$$

ist.

An der Grenze $q = 0$ gelten die Bedingungen:

$$\psi_{\mathrm{I}}(0) = \psi_{\mathrm{II}}(0) \quad \text{und} \quad \left[\frac{\partial \Psi_{\mathrm{I}}}{\partial q}\right]_{q=0} = \left[\frac{\partial \Psi_{\mathrm{II}}}{\partial q}\right]_{q=0},$$

woraus wir leicht

$$B_1 = \frac{A}{2\sin\vartheta}\sin(\alpha + \vartheta); \quad B_2 = -\frac{A}{2\sin\vartheta}\sin(\alpha - \vartheta)$$

erhalten, wo

$$\sin\vartheta = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{k}{k'}\right)^2}}$$

ist.

Die Lösung im Gebiet II lautet daher:

$$\Psi_{\mathrm{II}} = \frac{A}{2\sin\vartheta}[\sin(\alpha + \vartheta) \cdot e^{-k'q} - \sin(\alpha - \vartheta)\, e^{+k'q}].$$

In III haben wir wieder:

$$\Psi_{\mathrm{III}} = C\cos(kq + \beta).$$

An der Grenze $q = l$ haben wir aus den Grenzbedingungen:

$$\frac{A}{2\sin\vartheta}\left[\sin(\alpha+\vartheta)\,e^{-lk'} - \sin(\alpha-\vartheta)\,e^{+lk'}\right] = C\cos(kl+\beta)$$

und

$$\frac{A}{2\sin\vartheta}\,k'\left[-\sin(\alpha+\vartheta)\,e^{-lk'} - \sin(\alpha-\vartheta)\,e^{+lk'}\right] = -kC\cos(kl+\beta).$$

So ist:

$$C^2 = \frac{A^2}{4\sin^2\vartheta}\left\{\left[1+\left(\frac{k'}{k}\right)^2\right]\sin^2(\alpha-\vartheta)\,.\,e^{2lk'}\right.$$
$$-\left[1-\left(\frac{k'}{k}\right)^2\right]2\sin(\alpha-\vartheta)\sin(\alpha+\vartheta)$$
$$\left.+\left[1+\left(\frac{k'}{k}\right)^2\right]\sin^2(\alpha+\vartheta)\,e^{-2lk'}\right\}. \qquad (3)$$

Die Ausrechnung des β ist für uns nicht von Interesse. Uns interessiert nur der Fall, wo lk' sehr groß ist, so daß wir nur das erste Glied in (3) zu berücksichtigen brauchen.

So haben wir die folgende Lösung:

Links: Rechts:

$$A\cos(kq+\alpha) \;\ldots\; A\frac{\sin(\alpha-\vartheta)}{2\sin\vartheta}\left[1+\left(\frac{k'}{k}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}.\,e^{+lk'}\cos(kq+\beta).$$

Wenn wir jetzt $\alpha - \frac{\pi}{2}$ statt α schreiben, die erhaltene Lösung mit i multiplizieren und beide Lösungen addieren, so erhalten wir links:

$$\psi = A\,e^{i(kq+\alpha)}, \qquad (4a)$$

rechts aber:

$$\psi = \frac{A}{2\sin\vartheta}\left[1+\left(\frac{k'}{k}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}.\,e^{+lk'}\{\sin(\alpha-\vartheta)\cos(kq+\beta)$$
$$-i\cos(\alpha+\vartheta)\cos(kq+\beta')\}, \qquad (4b)$$

wo β' die neue Phase ist.

Multiplizieren wir diese Lösung mit $e^{2\pi i\frac{E}{h}t}$, so erhalten wir für ψ links die (von rechts nach links) laufende Welle, rechts aber den komplizierten, von der stehenden Welle wenig abweichenden Schwingungsprozeß mit einer sehr großen ($e^{lk'}$) Amplitude. Das bedeutet nichts anderes, als daß die von rechts kommende Welle teils reflektiert und teils durchgegangen ist.

So sehen wir, daß die Amplitude der durchgegangenen Welle um so kleiner ist, je kleiner die Gesamtenergie E ist, und zwar spielt der Faktor:

$$e^{-lk'} = e^{-\frac{2\pi \cdot \sqrt{2m}}{h}\sqrt{U_0 - E}\,.\,l}$$

in dieser Abhängigkeit die wichtigste Rolle.

§ 3. Jetzt können wir das Problem für zwei symmetrische Potentialschwellen (Fig. 3) lösen. Wir werden zwei Lösungen suchen.

Eine Lösung soll für positive q gelten und für $q > q_0 + l$ die Welle:

$$A\, e^{i\left(\frac{2\pi E}{h} t - kq + \alpha\right)}$$

geben. Die andere Lösung gilt für negative q und gibt für $q < -(q_0 + l)$ die Welle

$$A\,.\,e^{i\left(\frac{2\pi}{h} Et + qx' - \alpha\right)}.$$

Dann können wir die beiden Lösungen an der Grenze $q = 0$ nicht stetig aneinanderfügen, denn wir haben hier zwei Grenzbedingungen zu

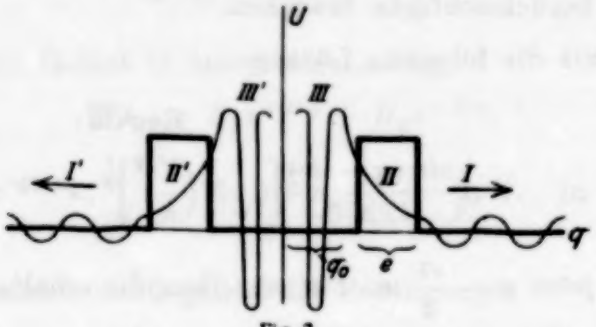


Fig. 3.

erfüllen und nur eine Konstante α zur Verfügung. Die physikalische Ursache dieser Unmöglichkeit ist, daß die aus diesen zwei Lösungen konstruierte ψ-Funktion dem Erhaltungssatz

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{-(q_0+l)}^{+(q_0+l)} \psi\,\bar{\psi}\,dq = 2\,.\,\frac{-h}{4\pi i m}\left[\psi \operatorname{grad}\bar{\psi} - \bar{\psi}\operatorname{grad}\psi\right]_1$$

nicht genügt.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, müssen wir annehmen, daß die Schwingungen gedämpft sind, und E komplex setzen:

$$E = E_0 + i\,\frac{h\lambda}{4\pi},$$

wo E_0 die gewöhnliche Energie ist und λ das Dämpfungsdekrement (Zerfallskonstante). Dann sehen wir aber aus den Relationen (2a) und (2b),

daß auch k und k' komplex sein sollen, d. h., daß die Amplitude unserer Wellen auch von der Koordinate q expotentiell abhängt. Z. B. für die laufende Welle wird die Amplitude in Richtung der Wellenausbreitung wachsen. Das bedeutet aber nichts weiter als daß, wenn die Schwingung am Ausgangspunkt der Welle gedämpft ist, die Amplitude des früher ausgegangenen Wellenstückes größer sein muß. Wir können jetzt α so wählen, daß die Grenzbedingungen erfüllt werden. Aber die strenge Lösung interessiert uns nicht. Wenn λ im Vergleich mit $\frac{E}{h}$ klein ist $\left(\text{für Ra C' ist } \frac{E}{h} \backsimeq \frac{10^{-5}}{10^{-27}\,\text{sec}} = 10^{+22}\,\text{sec}^{-1} \text{ und } \lambda = 10^{+5}\,\text{sec}^{-1}\right)$, so ist die Änderung der $\Psi(q)$ sehr klein, und wir können einfach die alte Lösung mit $e^{-\frac{\alpha}{2}t}$ multiplizieren.

Dann lautet der Erhaltungssatz:

$$\frac{\partial}{\partial t} e^{-\lambda t} \int_{-(q_0+l)}^{+(q_0+l)} \Psi^{(q)}_{\text{II, III}} \cdot \Psi^{(q)}_{\text{II, III}}\, dq = -2 \cdot \frac{A^2 h}{4\pi i m} \cdot 2ik \cdot e^{-\lambda t},$$

woraus

$$\lambda = \frac{4hk\sin^2\vartheta}{\pi m\left[1+\left(\frac{k'}{k^0}\right)^2\right] 2(l+q_0)\varkappa} \cdot e^{-\frac{4\pi l\sqrt{2m}}{h}\sqrt{U_0-E}}, \qquad (5)$$

folgt, wo $\varkappa$ eine Zahl von der Größenordnung 1 ist.

Diese Formel gibt die Abhängigkeit der Zerfallkonstante von der Zerfallsenergie für unser einfaches Kernmodell.

§ 4. Jetzt können wir zu dem Falle des wirklichen Kernes übergehen.

Wir können die entsprechende Wellengleichung nicht lösen, da wir den genauen Potentialverlauf in der Nähe des Kernes nicht kennen. Aber einige, für unser einfaches Modell erhaltene, Ergebnisse können wir auch auf den wirklichen Kern ohne genaue Kenntnis des Potentialverlaufs übertragen.

Wie gewöhnlich im Falle der Zentralkraft, werden wir die Lösung in Polarkoordinaten suchen, und zwar in der Form

$$\psi = u(\theta, \varphi)\,\chi(r).$$

Für u erhalten wir die Kugelfunktionen, und χ muß der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E - U - \frac{h^2}{8\pi^2 m}\cdot\frac{n(n+1)}{r^2}\right]\chi = 0$$

genügen, wo n die Ordnung der Kugelfunktion ist. Wir können $n = 0$ annehmen, denn wenn $n > 0$, würde das wirklich sein, als ob die potentielle Energie vergrößert wäre, und infolgedessen wird für diese Schwingungen die Dämpfung viel kleiner. Die Partikel muß zuerst in den Zustand $n = 0$ übergehen und kann erst dann wegfliegen.

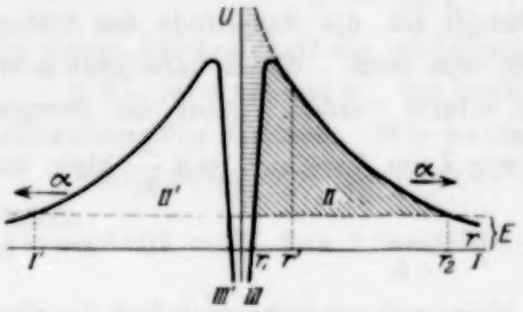


Fig. 4.

Es ist sehr gut möglich, daß derartige Übergänge die γ-Strahlen verursachen, welche stets α-Emission begleiten. Der wahrscheinliche Verlauf von U ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Für große Werte von r werden wir für χ die Lösung

$$\chi_1 = \frac{A}{r} e^{i\left(\frac{2\pi E}{h} t - kr\right)}$$

annehmen.

Obgleich man die genaue Lösung des Problems in diesem Falle nicht erhalten kann, können wir doch sagen, daß in den Gebieten I und III χ im Mittel nicht rasch $\left(\text{in dreidimensionalem Falle etwa wie } \frac{1}{r}\right)$ abnehmen wird.

Im Gebiet II wird aber χ expotentiell abnehmen, und zwar können wir in Analogie mit unserem einfachen Falle erwarten, daß der Zusammenhang zwischen Amplitudenabnahme und E durch den Faktor:

$$e^{-\frac{2\pi\sqrt{2m}}{h}\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{U-E}\,dr}$$

angenähert gegeben ist.

Bei Anwendung des Erhaltungssatzes können wir wieder die Formel:

$$\lambda = D \cdot e^{-\frac{2\pi\sqrt{2m}}{h}\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{U-E}\,dr} \qquad (6)$$

schreiben, wo D von den besonderen Eigenschaften des Kernmodells abhängt. Die Abhängigkeit des D von E können wir neben den der expotentiellen Abhängigkeit des zweiten Faktors vernachlässigen.

Wir können auch statt des Integrals

$$\int_{r_1}^{r_2}\sqrt{U-E}\,dr$$

angenähert das Integral:

$$\int_0^{\frac{2Ze^2}{E}} \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E}\,.\,dr$$

setzen.

Der relative Fehler, den wir dabei begehen, wird von Größenordnung

$$\frac{\int_0^{r_1} \sqrt{\frac{1}{r}}\,dr}{\int_0^{r_2} \sqrt{\frac{1}{r}}\,dr} = \sqrt{\frac{r'}{r_2}}.$$

Da $\frac{r'}{r_2}$ klein ist, so wird dieser Fehler nicht sehr groß. Da bei den verschiedenen radioaktiven Elementen E nicht sehr verschiedene Werte hat, schreiben wir angenähert:

$$\lg \lambda = \lg D - \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}\left\{\int_0^{\frac{2Ze^2}{E_0}} \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E_0}\,dr + \frac{\partial}{\partial E}\int_0^{\frac{2Ze^2}{E}} \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E}\,dr\,.\,\Delta E\right\}$$

oder

$$\lg \lambda = \text{Const}_E + B_E\,.\,\Delta E,$$

wo

$$B = -\frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}\frac{\partial}{\partial E}\int_0^{\frac{2Ze^2}{E}} \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E}\,dr = \frac{4\pi\sqrt{2m}}{2h}\int_0^{\frac{2Ze^2}{E}} \frac{dr}{\sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E}\,dr}.$$

Setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \frac{E}{2Ze^2}\,r, \\ \text{so ist:} \\ b &= \frac{4\pi\sqrt{2m}\,.\,2Ze^2}{2hE^{3/2}}\int_0^1 \frac{d\varrho}{\sqrt{\frac{1}{\varrho} - 1}} = \frac{\pi^2\sqrt{2m}\,.\,2Ze^2}{hE^{3/2}}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Nun wollen wir diese Formel mit den experimentellen Tatsachen vergleichen. Es ist bekannt*, daß, wenn wir als Abszisse die Energie

* Geiger und Nuttall, Phil. Mag. **23**, 439, 1912; Swinne, Phys. ZS. **13**, 14, 1912.

der α-Partikel, als Ordinate den Logarithmus der Zerfallkonstante auftragen, alle Punkte für eine bestimmte radioaktive Familie auf einer Geraden liegen. Für verschiedene Familien erhält man verschiedene parallele Gerade. Die empirische Formel lautet:

$$\lg \lambda = \text{Const} + bE,$$

wo b eine allen radioaktiven Familien gemeinsame Konstante ist.

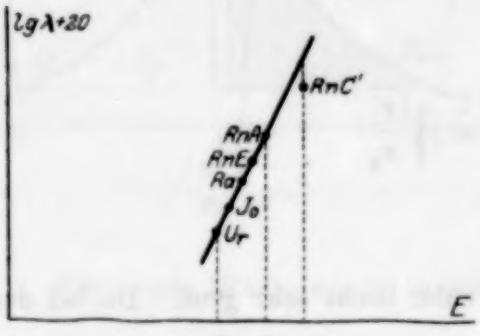


Fig. 5.

Der experimentelle Wert von b (aus **Ra A** und **Ra** berechnet) ist

$$b_{\text{exper.}} = 1{,}02 \cdot 10^{+7}.$$

Wenn wir aber in unsere Formel den Energiewert für Ra A einsetzen, so gibt die Rechnung

$$b_{\text{theor.}} = 0{,}7 \cdot 10^{+7}\,*.$$

Die Übereinstimmung der Größenordnung zeigt, daß die Grundannahme der Theorie richtig sein dürfte. Nach unserer Theorie müssen gewisse Abweichungen von dem linearen Gesetz bestehen: mit wachsender Energie muß b abnehmen, d. h., daß $\log \lambda$ etwas langsamer als E abnehmen muß. Hiermit stimmten die Messungen von Jacobsen**, welcher für RaC', dessen α-Strahlung sehr energiereich ist, als Zerfallskonstante den Wert $8{,}4 \cdot 10^{5}$ erhält, während aus dem linearen Gesetz der Wert $5 \cdot 10^{7}$ folgt.

Zum Schluß möchte ich noch meinem Freund N. Kotschin meinen besten Dank aussprechen für die freundliche Besprechung der mathematischen Fragen. Auch Herrn Prof. Born möchte ich für die Erlaubnis, in seinem Institut zu arbeiten, herzlich danken.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, 29. Juli 1928.

* Für andere Elemente erhalten wir angenähert denselben Wert, da Z für verschiedene radioaktive Elemente nur wenig verschieden ist.

** Jacobsen, Phil. Mag. **47**, 23, 1924.

Über eine verallgemeinerte Streuungsformel.

Von **Ivar Waller** in Upsala.

(Eingegangen am 9. Juli 1928.)

Es wird eine auch für kurze Wellen angenähert gültige Formel für die Streuung von Strahlung durch ein Atomsystem (Atom mit mehreren Elektronen, Molekül) abgeleitet. Die Formel wird zur Behandlung des Problems der Streuung von Röntgenstrahlen durch einen Kristall bei Berücksichtigung der Wärmebewegung benutzt.

Einleitung. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst (in § 1) für die Zerstreuung von Strahlung durch ein Atomsystem eine Formel abgeleitet, welche auch für solche Wellenlängen gültig bleibt, die von derselben Größenordnung oder kleiner sind als die Dimensionen des Systems. Dabei werden über die Wechselwirkung der Partikeln vereinfachte Annahmen gemacht, indem, wie in der Schrödingerschen Behandlung des Mehrelektronenproblems, diese Wechselwirkung durch eine nur von den Koordinaten der Partikeln abhängige Potentialfunktion beschrieben wird. Eine strenge Behandlung des vorliegenden Problems würde natürlich eine rationelle Quantenmechanik des Mehrkörperproblems voraussetzen; weil aber die hier durchgeführten Rechnungen einige Seiten des Problems näher beleuchten dürften, habe ich diese Rechnungen mitteilen wollen.

Bei der Ableitung der Streuungsformel wird hier die von Schrödinger* begründete und im Falle des Einelektronenproblems von Gordon** und von Klein*** weiter ausgebildete Methode der wellenmechanischen Ladungs- und Stromdichte benutzt. Es ist früher gezeigt worden, daß mit Anwendung dieser Methode beim Einelektronenproblem**** die Ableitung einer Streuungsformel möglich ist, welche den Übergang von gewöhnlicher Dispersion zum Comptoneffekt beschreibt. Dirac† hat bekanntlich von ganz anderen Gesichtspunkten aus eine Methode zur Behandlung von Strahlungsproblemen gegeben, welche insbesondere die

---

* E. Schrödinger, Abh. zur Wellenmechanik.

** W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926.

*** O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927.

**** I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927. Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1 u. 774, 1927. Wentzel gibt mehrere interessante Gesichtspunkte, seine Streuungsformeln führen aber zu wesentlichen Schwierigkeiten.

† P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243 u. 710, 1927; ZS. f. Phys. **44**, 585, 1927.

Berücksichtigung der Strahlungsdämpfung gestattet. Dirac zeigte, wie durch diese Methode die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel abgeleitet werden kann. Seine Methode läßt sich auf das Problem der Streuung von kurzen Wellen ausdehnen* und gibt dann bei Vernachlässigung der Dämpfung die vom Verfasser früher angegebene Formel. Eine ganz befriedigende Behandlung des Problems kann natürlich erst durch Berücksichtigung der Dämpfung erzielt werden. Die Vernachlässigung der Dämpfung bedeutet die Betrachtung des Falles verschwindender Absorption. Ferner ist zu beachten, daß bei hinreichend hoher Frequenz der einfallenden Strahlung stets Resonanz mit einer dem kontinuierlichen Absorptionsspektrum des Atoms zugehörigen Frequenz eintritt. Ein genaueres Studium des Einflusses dieser Resonanz läßt sich mit Anwendung der Diracschen Methoden durchführen; dabei ergibt sich (in erster Annäherung) eine Begründung für die naheliegende Methode, im betrachteten Resonanzfall die unendlichwerdenden Glieder in der früher angegebenen Dispersionsformel durch Bildung des Cauchyschen Prinzipalwertes zu berechnen. Der Verfasser hofft, später auf die ausführlichere Behandlung dieses Problems mit Anwendung der Diracschen Strahlungstheorie zurückkommen zu können.

Das Ergebnis der in § 2 gegebenen quantenmechanischen Behandlung des Problems der Streuung von Röntgenstrahlen durch einen Kristall bei Berücksichtigung der Wärmebewegung der Kristallatome unterscheidet sich dadurch vom älteren Ergebnis**, daß die dort vorkommende „Null-

---

* Man erhält die dabei zu benutzende Hamiltonsche Funktion, wenn man in dem entsprechenden Ausdruck bei Dirac [Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 710, 1927, Formel (13)] die Klammer

$$\left[N_r^{\frac{1}{2}} e^{\frac{2\pi i \Theta_r}{h}} + (N_r+1)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2\pi i \Theta_r}{h}}\right]$$

durch

$$\left[e^{-\frac{2\pi i}{h} k_r x_r} N_r^{\frac{1}{2}} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} + e^{\frac{2\pi i}{h} k_r x_r} (N_r+1)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r}\right]$$

ersetzt. Die entsprechende Substitution wird in der letzten Klammer (mit s statt r) ausgeführt. Dabei ist k_r der Impuls eines Lichtquantums, x_r eine in der entsprechenden Richtung gezählte Koordinate. Die „wahren Streuungsprozesse" geben dann einen Beitrag auch zum inkohärenten Teil der Sekundärstrahlung; man findet, daß diese Prozesse eben das Glied mit δ_{nm} in der vom Verfasser früher angegebenen Streuungsformel liefern.

** P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914; I. Waller, ZS. f. Phys. **17**, 198, 1923; Dissertation Upsala 1925. In der vorliegenden Arbeit vernachlässigen wir denjenigen Teil der potentiellen Energie des Gitters, der in den Verrückungen der Atome von drittem oder höherem Grade ist. Über die Bedeutung dieser Glieder vgl. I. Waller, Ann. d. Phys. **85**, 153, 1927.

punktsenergie" auf den Planckschen Wert festgelegt wird. Eine andere Vervollständigung, welche hier erzielt wird, ist die folgende: Bei Berücksichtigung der Wärmebewegung im Kristallstück tritt bekanntlich neben dem Hauptteil der gestreuten Strahlung, der im wesentlichen zu den Laueschen Interferenzmaxima Anlaß gibt, ein zweiter Teil auf, den man die durch die Wärmebewegung gestreute Strahlung nennen kann. Nach der hier gegebenen Behandlung besteht jener Hauptteil aus kohärenter Streustrahlung, während der zweite Teil aus inkohärenter Streustrahlung besteht, deren Frequenzen Kombinationen von der Frequenz der einfallenden Welle und den elastischen Frequenzen des Kristallgitters sind. Außerdem tritt natürlich eine andere Art inkohärenter Streustrahlung auf, bei welcher partielle Comptoneffekte an den Elektronen eine Rolle spielen*.

Die von dieser theoretischen Behandlung geforderte Festlegung der Nullpunktsenergie auf den Planckschen Wert ist für den Hauptteil der Sekundärstrahlung durch eine Zusammenstellung der experimentellen Ergebnisse von R. W. James und Miss Firth mit theoretischen Betrachtungen von D. R. Hartree und vom Verfasser nachgewiesen**.

§ 1. Mit Anwendung der Methoden der Wellenmechanik und insbesondere der zuerst von Schrödinger angegebenen Methode zur Berechnung der Ausstrahlung eines Atomsystems kann, wie vom Verfasser in einer Note kurz entwickelt wurde***, eine verallgemeinerte Streuungsformel für das Mehrelektronenproblem abgeleitet werden. Diese Methode läßt sich auch auf ein Molekül mit mehreren Atomen anwenden. Zunächst mögen einige Bemerkungen über die Ableitung einer solchen Streuungsformel Platz finden.

Die Hamiltonsche Funktion für die Bewegung einer Anzahl von geladenen Partikeln (Kernen und Elektronen) mit den Ladungen e_k und

---

* Der Umstand, daß die durch die Wärmebewegung zerstreute Strahlung veränderte Frequenzen hat, wurde schon von v. Laue (Ann. d. Phys. **81**, 877, 1926) durch eine auf klassischem Boden stehende Rechnung nachgewiesen. Die Frequenzänderung kommt dabei durch den von der Wärmebewegung herrührenden Dopplereffekt zustande.

** R. W. James, I. Waller und D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 334, 1928. Die noch vorhandene Diskrepanz zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie kann man wohl auf den approximativen Charakter der von Hartree berechneten „Ladungsdichte" zurückführen. Es ist ja auch zu berücksichtigen, daß ein Cl^--Ion im Gitterverbande von den Nachbaratomen wesentlich beeinflußt wird.

*** Naturwissensch. **15**, 969, 1927.

den Massen m_k in einem äußeren elektromagnetischen Felde vom Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ und skalaren Potential V setzen wir in der Form

$$H = \sum_k \frac{1}{2\,m_k}\left(\boldsymbol{p}_k - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}_k\right)^2 + \sum_k e_k V_k + U = E \qquad (1)$$

an. Die Summationen erstrecken sich über sämtliche Partikeln, deren Anzahl K sei. x_k, y_k, z_k seien die Koordinaten, $\boldsymbol{r}_k$ der entsprechende, vom festen Punkte 0 gezogene Lagevektor der k-ten Partikel. U ist die Wechselwirkungsenergie der Partikeln, die von den Koordinaten sämtlicher Partikeln abhängt. Wenn ein statisches äußeres Kraftfeld vorhanden ist, soll die Energie der Partikeln in diesem Felde in U einbegriffen sein. $\boldsymbol{A}_k$ und V_k sind die Werte von $\boldsymbol{A}$ und V im Punkte x_k, y_k, z_k. $\boldsymbol{p}_k$ ist der (für die Bewegung im Magnetfeld generalisierte) Impuls der Partikel k. Die entsprechenden Hamiltonschen Gleichungen geben zunächst

$$\boldsymbol{p}_k = m_k \dot{\boldsymbol{r}}_k + \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}_k;$$

ferner folgen die Bewegungsgleichungen jeder Partikel:

$$m_k \ddot{\boldsymbol{r}}_k = e_k\left(\boldsymbol{E}_k + \frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{r}}_k \times \boldsymbol{H}_k\right) + \operatorname{grad}_k U.$$

$\boldsymbol{E}_k$ und $\boldsymbol{H}_k$ bedeuten dann die elektrische bzw. magnetische Feldstärke im Punkte x_k, y_k, z_k. Die Bedingung $H = E$ definiert E als die (nichtrelativistische) Gesamtenergie des Systems. Die entsprechende Wellengleichung ist

$$\sum_k \frac{1}{2\,m_k}\left(\pm\frac{h}{2\pi i}\operatorname{grad}_k - \frac{e_k}{c}\boldsymbol{A}_k\right)^2\varphi + \left(\sum_k e_k V_k + U\right)\varphi \pm \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = 0. \qquad (1')$$

Eine Lösung der Gleichung (2) mit den oberen Vorzeichen sei nun φ. $\tilde{\varphi}$ sei die konjugiert komplexe Lösung, d. h. eine Lösung jener Gleichung mit den unteren Vorzeichen. Dann kann nach einer von Schrödinger gegebenen Methode* eine Beziehung der Form

$$\operatorname{div}_k \boldsymbol{I}_k + \frac{\partial \varrho_k}{\partial t} = 0 \qquad (2)$$

abgeleitet werden, wobei in unserem Falle

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{I}_k &= \frac{e_k}{2\,m_k}\int\left[\frac{h}{2\pi i}(\tilde{\varphi}\operatorname{grad}_k\varphi - \varphi\operatorname{grad}_k\tilde{\varphi}) - \frac{2\,e_k}{c}\boldsymbol{A}_k\varphi\tilde{\varphi}\right]dv_k', \\ \varrho_k &= e_k\int\varphi\tilde{\varphi}\,dv_k', \end{aligned}\right\} \qquad (2')$$

$$dv_k' = dv_1 \ldots dv_{k-1}\,dv_{k+1}\ldots dv_K; \quad dv_1 = dx_1\,dy_1\,dz_1 \quad \text{usw.} \qquad (2'')$$

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 139 (§ 7), 1926. Die oben zuerst erwähnte Gleichung wird mit $\tilde{\varphi}$, die letzterwähnte mit φ multipliziert. Durch Subtraktion, einfache Umformung, sowie Integration ergibt sich (2).

ist. Dabei wird, wie bei Schrödinger, die Voraussetzung gemacht, daß gewisse Oberflächenintegrale verschwinden. Bei der Rechnung ist ein Glied $\frac{e_k}{m_k c} \varphi \bar{\varphi} \operatorname{div}_k \boldsymbol{A}$ vernachlässigt worden. Beim hier benutzten Ansatz für die einfallende Welle verschwindet in der Tat dieses Glied. Nach Schrödinger können $\boldsymbol{I}_k$ und ϱ_k als diejenige „Stromdichte" bzw. „Ladungsdichte" gedeutet werden, welche „einer Partikel" entspricht. Bei Schrödinger fehlt jedoch das für das Folgende wesentliche Glied bei $\boldsymbol{I}_k$, welches das Vektorpotential $\boldsymbol{A}$ enthält. Diese Größen $\boldsymbol{I}_k$ und ϱ_k können an und für sich nur dann physikalische Bedeutung haben, wenn keine mit der Partikel k identischen Partikeln vorhanden sind. Bei der Berechnung der Ausstrahlung des Systems (nach den Methoden der Maxwellschen Elektrodynamik) tritt aber eine Summation über sämtliche Partikeln hinzu, so daß das Ergebnis auch für gleiche Partikeln gültig bleibt.

Es ist nun die Frage zu untersuchen: Mit welcher Genauigkeit kann die Hamiltonsche Funktion (1) bzw. die entsprechende Wellengleichung (1') zur Behandlung des hier vorliegenden Problems benutzt werden? Die Aufgabe ist hier, die Sekundärstrahlung eines Atomsystems zu berechnen, wenn auf dieses System eine durch die Potentiale $\boldsymbol{A}$ und V gegebene monochromatische und planpolarisierte Licht- oder Röntgenwelle der Frequenz ν fällt.

Dabei wird zunächst angenommen, daß für das ungestörte Atomsystem ($\boldsymbol{A} = V = 0$) eine Wellengleichung der von Schrödinger angegebenen Form gültig ist, so daß hier die Wechselwirkung der Partikeln elektrostatisch beschrieben werden kann. Es werden somit die „Retardation" der Kräfte zwischen den Partikeln, die magnetischen Kräfte, die Eigenmomente der Partikeln sowie die Änderung der Massen mit der Geschwindigkeit nicht berücksichtigt. Man dürfte jedoch erwarten, daß die Schrödingersche Gleichung z. B. bei Atomen nicht zu hoher Ordnungszahl eine brauchbare erste Annäherung gibt.

Wenn wir nun das Verhalten des Systems bei einfallender Strahlung betrachten, so ist zu erwarten, daß in dem Falle, wo die Wellenlänge dieser Strahlung groß ist im Vergleich mit den linearen Abmessungen des Systems, keine neuen Schwierigkeiten auftreten. In diesem Falle kommen für die Wechselwirkung wesentlich nur die in (1) schon berücksichtigten elektrostatischen Kräfte in Betracht, und diese brauchen nur eine im Vergleich mit der Periode der Welle kurze Zeit, um von einem Punkte des Atoms zum anderen zu gelangen.

Wir betrachten nun den Fall, wo die Wellenlänge der Strahlung mit den linearen Dimensionen des Atoms vergleichbar oder kleiner ist. Da eine rationelle Formulierung des Wechselwirkungsproblems bei Atomen mit mehreren Elektronen noch nicht gelungen ist, werden wir uns damit begnügen, die wechselseitige Beeinflussung der Elektronen infolge der von ihnen ausgesandten Sekundärstrahlung durch eine klassische Betrachtung abzuschätzen. Wir betrachten den Fall, wo die Frequenz der einfallenden Welle hoch genug ist, damit die Sekundärstrahlung jedes Elektrons klassisch nach der für ein freies Elektron gültigen Formel von J. J. Thomson berechnet werden kann, und also einem Dipolmoment der Größe $\sigma \lambda^2 E_0$ entspricht, wobei $\sigma = \frac{\varepsilon^2}{4\pi^2 c^2 \mu} \sim 10^{-6}$ Å.-E. und E_0 der absolute Betrag des elektrischen Vektors der einfallenden Welle ist. Die entsprechende elektrische Feldstärke der Sekundärstrahlung im Abstand r wird aus Gliedern der Größenordnungen

$$\frac{\sigma}{r}\left(\frac{\lambda}{r}\right)^2 E_0, \quad \frac{\sigma}{r}\frac{\lambda}{r} 2\pi E_0 \quad \text{und} \quad \frac{\sigma}{r}(2\pi)^2 E_0$$

bestehen. Wenn z. B. λ von der Größenordnung 1 Å oder kleiner und wenn r von der Größenordnung 0,03 Å oder größer ist, sind die beiden letzten Glieder klein gegen E_0. Das erste Glied kann noch in Betracht kommen, wenn $\frac{\lambda}{r}$ groß ist; dann kann aber die Retardation der Kräfte vernachlässigt werden.

Man kann deshalb erwarten, daß die Streuung von Strahlung durch Atome niedriger Ordnungszahl mit Anwendung der Hamiltonschen Funktion (1) und der entsprechenden Wellengleichung (1′) in erster Näherung beschrieben und daß die erhaltene Streuungsformel unter Umständen auch bei anderen Atomsystemen benutzt werden kann. In dem Falle, wo die Sekundärstrahlungen einer hinreichend großen Anzahl von Atomen mit gleichen Phasen auf ein Elektron wirken, kann die Formel doch ungültig werden. Deshalb ist auch die Überlegung des § 2, wo die Streuungsformel für ein Kristallstück benutzt wird, nur dann gültig, wenn das Kristallstück hinreichend klein ist. Bei den in dieser Arbeit vorkommenden Anwendungen der Streuungsformel kann der Einfluß der Vernachlässigungen durch Vergleich mit den entsprechenden klassischen Betrachtungen abgeschätzt werden.

Die Ableitung einer auch für kurze Wellen gültigen Streuungs- (Dispersions-) Formel geschieht nun wie beim Einelektronenproblem*.

* I. Waller, Phil. Mag. 4, 1228, Suppl. November 1927.

Diejenige normierte Schrödingersche Eigenfunktion von (2), welche dem Anfangszustand entspricht, sei $\Phi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t}$. Ein beliebiger, mit dem Zustand n kombinierender Quantenzustand werde mit n' bezeichnet. Die einfallende Welle sei durch die Gleichungen (*Re* bedeutet „reeller Teil von“)

$$V = 0, \quad \mathfrak{A} = -Re\left[\frac{c}{2\pi i \nu} \mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{r}}{c}\right)}\right] \tag{3}$$

definiert. Der Vektor $\mathfrak{r}$ sei vom festen Punkte 0 gezogen. Der elektrische Vektor der Welle ist dann durch $Re\left[\mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{\mathfrak{n} \cdot \mathfrak{r}}{c}\right)}\right]$ gegeben. Es werden nun nach (1') durch eine Schrödingersche Störungsrechnung die gestörten Eigenfunktionen in erster Näherung berechnet. Diese gestörten Eigenfunktionen können in der Form $\Phi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t} + f_n$ geschrieben werden, wobei f_n in bezug auf $\mathfrak{E}_0$ linear ist. Man findet

$$\left.\begin{aligned} f_n &= F_n e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - h\nu)t} + \bar{F}_n e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n + h\nu)t}, \\ \text{wobei} \\ F_n &= -\sum_s \frac{\mathfrak{E}_0 \mathfrak{B}_{ns}}{8\pi^2 \nu (\nu_{ns} - \nu)} \Phi_s, \quad \bar{F}_n = -\sum_s \frac{\bar{\mathfrak{E}}_0 \bar{\mathfrak{B}}_{sn}}{8\pi^2 \nu (\nu_{ns} + \nu)} \Phi_s \\ \text{sowie} \\ \mathfrak{B}_{ns} &= \int \bar{\Phi}_s \sum_k \cdot \frac{e_k}{m_k} e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} \mathfrak{n} \cdot \mathfrak{r}_k} \operatorname{grad}_k \Phi_n \, d\tau; \quad d\tau = \prod_{k=1}^{k} d\tau_k \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

ist*. Die Summe sämtlicher gestörter Eigenfunktionen, d. h.

$$\sum_n \left(\Phi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t} + f_n\right),$$

wird in den Ausdruck für I_k statt φ eingeführt, und der konjugierte Wert der Summe statt $\bar{\varphi}$. Durch einfache Umformung der so entstandenen Doppelsummen findet man, daß die in $\mathfrak{E}_0$ linearen Glieder von I_k in der Form

$$I_k = \sum_n I_{k;\,n}$$

---

* Bei dieser Rechnung gilt die Beziehung

$$\mathfrak{E}_0 \mathfrak{B}_{ns} = -\mathfrak{E}_0 \int \Phi_n \sum_k \frac{e_k}{m_k} e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} \mathfrak{n} \cdot \mathfrak{r}_k} \operatorname{grad}_k \bar{\Phi}_s \, d\tau,$$

welche sich durch partielle Integration (mit Weglassung eines Oberflächenintegrals) und Benutzung der Beziehung $\mathfrak{E}_0 \cdot \mathfrak{n} = 0$ ergibt.

geschrieben werden können, wobei

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{I}_{k;n} = &\sum_{n'}^{E_{n'} < E_n + h\nu} (\boldsymbol{I}_{k;n,n'} + \widetilde{\boldsymbol{I}}_{k;n,n'}) + \sum_{n'}^{E_{n'} < E_n - h\nu} (\boldsymbol{I}_{k;n',n} + \widetilde{\boldsymbol{I}}_{k;n',n}) \\ \text{und} \\ \boldsymbol{I}_{k;n,n'} = &\frac{1}{4\pi i \nu}\left\{ \boldsymbol{E}_0 \frac{e_k^2}{m_k} \int \widetilde{\boldsymbol{\Phi}}_n \boldsymbol{\Phi}_{n'} e^{-\frac{2\pi i \nu}{c} \boldsymbol{n} \boldsymbol{r}_k} d v_k' \right. \\ &\left. + h\nu \frac{e_k}{m_k} \int \left[(\widetilde{\boldsymbol{\Phi}}_{n'}, F_{n'}) - (\boldsymbol{\Phi}_{n'}, \widetilde{\widetilde{F}}_n) \right] d v_k' \right\} e^{2\pi i (\nu_{n n'} + \nu) t} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

ist. Ferner ist

$$(\widetilde{\boldsymbol{\Phi}}_n, F_{n'}) = \widetilde{\boldsymbol{\Phi}}_n \operatorname{grad}_k F_{n'} - F_{n'} \operatorname{grad}_k \widetilde{\boldsymbol{\Phi}}_n,$$

$$(\boldsymbol{\Phi}_{n'}, \widetilde{\widetilde{F}}_n) = \boldsymbol{\Phi}_{n'} \operatorname{grad}_k \widetilde{\widetilde{F}}_n - \widetilde{\widetilde{F}}_n \operatorname{grad} \boldsymbol{\Phi}_{n'}$$

und

$$\nu_{n n'} + \nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h} + \nu.$$

Die Größen $\boldsymbol{I}_{k;n}$ $(k = 1, 2 \ldots K)$ bestimmen die Sekundärstrahlung im Zustand n. Durch die erwähnte Umformung* ist erreicht worden, daß im Ausdruck für $\boldsymbol{I}_{k;n}$ nur Glieder mit den Zeitfaktoren

$$e^{\pm 2\pi i (\nu_{n n'} + \nu) t} \quad \text{und} \quad e^{\pm 2\pi i (\nu_{n n'} - \nu) t}$$

auftreten, wobei bzw. $E_{n'} < E_n + h\nu$ und $E_{n'} < E_n - h\nu$ sein sollen Nur die Frequenzen $\nu_{n n'} \pm \nu$ treten demnach in der Sekundärstrahlung auf, was andererseits eine Forderung des Korrespondenzprinzips ist**. Die der Partikel k entsprechende Ausstrahlung der Frequenz $\nu_{n n'} + \nu = \nu'$ wird durch $\boldsymbol{I}_{k;n,n'} + \widetilde{\boldsymbol{I}}_{k;n,n'}$ bestimmt, und zwar findet man nach einem leicht zu verifizierenden Satze der Maxwellschen Theorie***, daß die gesamte Ausstrahlung in der Richtung $\boldsymbol{n}'$ aus einem Dipolmoment $\boldsymbol{d}_{n n'} + \widetilde{\boldsymbol{d}}_{n n'}$ zu berechnen ist, wobei (da die Beiträge sämtlicher Partikeln zu berücksichtigen sind)

$$\boldsymbol{d}_{n n'} = \frac{1}{2\pi i \nu'} \sum_k \int \boldsymbol{I}_{k;n,n'} e^{\frac{2\pi i \nu'}{c} \boldsymbol{n}' \boldsymbol{r}_k} d v_k. \quad (4')$$

Man findet in dieser Weise, daß die Sekundärstrahlung eines Atomsystems im Zustand n aus einer Summe von Dipolmomenten

$$\sum_{n'}^{E_{n'} < E_n + h\nu} (\boldsymbol{d}_{n n'} + \widetilde{\boldsymbol{d}}_{n n'}) + \sum_{n'}^{E_{n'} < E_n - h\nu} (\boldsymbol{d}_{n' n} + \widetilde{\boldsymbol{d}}_{n' n}) \quad (5)$$

---

* Für ϱ_k findet man eine analoge Umformung; z. B. ist

$$\varrho_{k;n,n'} = e_k \int \left(\widetilde{\boldsymbol{\Phi}}_n F_{n'} + \boldsymbol{\Phi}_{n'} \widetilde{\widetilde{F}}_n \right) d v_k' e^{2\pi i (\nu_{n n'} + \nu) t}.$$

** Vgl. O. Klein, l. c.

*** I. Waller, Phil. Mag., l. c.

zu berechnen ist, wobei

$$d_{n\,n'} = -\frac{1}{8\pi^2 \nu\,\nu'}\left\{ E_0\,\gamma_{n\,n'} + \frac{h}{4\pi^2}\sum_s \left[\frac{(E_0 B_{s\,n})\,\widetilde{B}'_{s\,n'}}{\nu_{n\,s} + \nu} + \frac{(E_0 B_{n'\,s})\,\widetilde{B}'_{n\,s}}{\nu_{n'\,s} - \nu} \right] \right\} e^{2\pi i \nu' t}, \tag{5'}$$

sowie

$$\left.\begin{aligned} \nu' &= \nu_{n\,n'} + \nu = \frac{E_n - E_{n'}}{h} + \nu, \\ \gamma_{n\,n'} &= \int \widetilde{\Phi}_n \Phi_{n'} \sum_{k=1}^{K} \frac{e_k^2}{m_k}\, e^{i(\varkappa' - \varkappa) r_k}\, dv, \\ B_{n\,s} &= \int \widetilde{\Phi}_s \sum_{k=1}^{K} \frac{e_k}{m_k}\, e^{-i\varkappa r_k} \operatorname{grad}_k \Phi_n\, dv, \\ B'_{n\,s} &= \int \widetilde{\Phi}_s \sum_{k=1}^{K} \frac{e_k}{m_k}\, e^{-i\varkappa' r_k} \operatorname{grad}_k \Phi_n\, dv, \\ \varkappa &= \frac{2\pi\nu}{c} n, \quad \varkappa' = \frac{2\pi\nu'}{c} n', \quad dv = \prod_{k=1}^{K} dv_k. \end{aligned}\right\} \tag{5''}$$

Für lange Wellen ergibt sich wie im Falle des Einelektronenproblems die Kramers-Heisenbergsche Formel.

Es zeigt sich nun bei der Betrachtung der Streuung von Strahlung durch ein Atom mit einem Elektron und mit ruhendem Kern, daß die Sekundärstrahlung wesentlich durch das erste Glied $E_0\,\gamma_{n\,n'}$ in der Klammer $\{\}$ von (5') bestimmt wird, wenn die Frequenz ν der einfallenden Strahlung viel höher als die charakteristischen Absorptionsfrequenzen der Atome ist. Analoges scheint auch bei allgemeineren Atomsystemen in weitgehendem Maße gültig zu sein. Ferner kommen bei hoher Frequenz ν, wenn der Anfangszustand ein niedriger Zustand ist, nur die Ausstrahlungsfrequenzen $\nu_{n\,n'} + \nu$ $(E_{n'} < E_n + h\nu)$ in Betracht. Die Kerne können wegen ihrer großen Massen nur wenig zur Ausstrahlung beitragen. Wir brauchen deshalb in (5'') nur diejenigen Summenglieder zu berücksichtigen, für welche $e_k = -\varepsilon$ und $m_k = \mu$ ist. Für diese Glieder sei $k = 1, 2, \ldots N$. Die Sekundärstrahlung ist also in diesem Falle (bei reellem E_0) annäherungsweise aus der folgenden Summe von Dipolmomenten (Re = „reeller Teil von“)

$$-\frac{\varepsilon^2 E_0}{4\pi^2 \nu\,\nu'\,\mu} \sum_{n'}^{E_{n'} < E_n + h\nu} Re\,(\delta_{n\,n'}\, e^{2\pi i \nu' t}) \tag{6}$$

zu berechnen, wobei

$$\delta_{nn'} = \int \widetilde{\Phi}_n \Phi_{n'} \sum_{k=1}^{N} e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu' n' - \nu n) r_k} \prod_{k=1}^{K} d v_k. \tag{6'}$$

Obwohl keine den Kernen entsprechenden Strahlungsglieder hier vorkommen, tritt doch eine Mittelung (in der Form einer Raumintegration) über die Lagen der Kerne auf.

Für ein Atom mit ruhendem Kern und N Elektronen folgt aus (5') die Streuungsformel

$$\mathfrak{d}_{nn'} = -\frac{\varepsilon^2}{8\pi^2 \mu \nu \nu'} \left\{ \mathfrak{E}_0 \delta_{nn'} + \frac{h}{4\pi^2 \mu} \sum_s \left[\frac{(\mathfrak{E}_0 \cdot \mathfrak{A}_{sn}) \widetilde{\mathfrak{A}}'_{sn'}}{\nu_{ns} + \nu} + \frac{(\mathfrak{E}_0 \mathfrak{A}_{n's}) \widetilde{\mathfrak{A}}'_{ns}}{\nu_{n's} - \nu} \right] \right\} e^{2\pi i \nu' t}, \tag{7}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \delta_{nn'} &= \int \widetilde{\Phi}_n \Phi_{n'} \sum_{k=1}^{N} e^{i(\varkappa' - \varkappa) r_k} d v, \\ \mathfrak{A}_{ns} &= \int \widetilde{\Phi}_s \sum_{k=1}^{N} e^{-i \varkappa r_k} \operatorname{grad}_k \Phi_n \, d v, \\ \mathfrak{A}'_{ns} &= \int \widetilde{\Phi}_s \sum_{k=1}^{N} e^{-i \varkappa' r_k} \operatorname{grad}_k \Phi_n \, d v. \end{aligned}\right\} \tag{7'}$$

Diese Formel wurde vom Verfasser bereits in einer vorläufigen Note angegeben*.

Wir werden insbesondere die kohärente Streustrahlung eines Atoms etwas näher betrachten, wobei in den Summen (5) und (6) nur das Glied mit $n' = n$ zu berücksichtigen ist. Wir nehmen zunächst an, daß die

---

* Die Naturwissensch., l. c. Die Formel (7) läßt sich so schreiben, daß ν' nicht mehr im Nenner auftritt. Durch die Benutzung der Gleichung

$$\operatorname{div}_k I_{k;\,n,n'} + 2\pi i (\nu_{nn'} + \nu) \varrho_{k;\,n,n'} = 0$$

[vgl. Gleichung (2) sowie Fußnote *, S. 213] findet man, daß (7) auch in der Form

$$\mathfrak{d}_{nn'} = -\frac{e^2}{8\pi^2 \mu \nu} \left\{ \sum_s \left[\frac{(\mathfrak{E}_0 \cdot \mathfrak{A}_{sn}) \widetilde{\mathfrak{A}}''_{sn'}}{\nu_{ns} + \nu} + \frac{(\mathfrak{E}_0 \mathfrak{A}_{n's}) \widetilde{\mathfrak{A}}''_{ns}}{\nu_{n's} - \nu} \right] + \frac{2\pi}{ic} \mathfrak{E}_0 \mathfrak{n}' \delta'_{nn'} \right\} e^{2\pi i \nu' t}$$

geschrieben werden kann, wenn

$$\mathfrak{A}''_{ns} = \int \sum_{k=1}^{N} r_k \left[\Phi_n \widetilde{\Phi}_s + \left[\frac{h \mathfrak{n}'}{4\pi i \mu c} (\Phi_n \operatorname{grad}_k \widetilde{\Phi}_s - \widetilde{\Phi}_s \operatorname{grad}_k \Phi_n) \right] \right] e^{-\frac{2\pi i \nu' \mathfrak{n}'}{c} r_k} d v,$$

$$\delta'_{nn'} = \int \sum_{k=1}^{N} r_k \widetilde{\Phi}_n \Phi_{n'} e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu' \mathfrak{n}' - \nu \mathfrak{n}) r_k} d v$$

ist.

Frequenz der einfallenden Welle hoch genug ist, damit diese kohärente Streustrahlung durch das erste Glied in der Klammer $\{\}$ von (7) mit genügender Annäherung bestimmt ist, d. h. nach der abgekürzten Formel (6) mit $K = N$, $n' = n$ berechnet werden kann.

Für den Fall, daß δ_{nn} reell ist, stellt δ_{nn} dann offenbar den in der Theorie der Röntgeninterferenzen üblichen F-Faktor dar, bezogen auf ein Atom im Zustand n. Nach der klassischen Theorie von J. J. Thomson ist nämlich die Streustrahlung eines bei $r = 0$ befindlichen Elektrons durch das Dipolmoment $-\frac{\varepsilon^2}{4\pi^2 \nu^2 \mu} E_0 \, Re\,(e^{2\pi i \nu t})$ bestimmt. Dieser Ausdruck ist gerade mit δ_{nn} zu multiplizieren, damit man dasjenige Glied in (6) erhält, für welches $n' = n$ ist.

Die Formel (6′) für δ_{nn} kann auch in der Form*

$$\delta_{nn} = \int W_n(x, y, z)\, e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu n' - \nu n) r}\, dx\, dy\, dz \qquad (7'')$$

geschrieben werden, wenn

$$W_n(x, y, z) = \sum_k W_{nk}(x, y, z),$$

$$W_{nk}(x_k, y_k, z_k) = \int \bar{\Phi}_n \Phi_n \, dv_k' \qquad (7''')$$

gesetzt wird. $W_n(x, y, z)$ ist die sämtlichen Elektronen entsprechende „Ladungsdichte", gemessen als Elektronenladung pro Einheitsvolumen, oder, was dasselbe bedeutet, die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein eines Elektrons pro Einheitsvolumen. Es kommt oft vor, daß diese Ladungsdichte in bezug auf den Kern zentralsymmetrisch ist, d. h. als eine Funktion $W_n(r)$ des Abstandes r vom Kern aufzufassen ist. Man findet dann durch Einführung von Polarkoordinaten r, ϑ, φ und Ausführung der Integration in bezug auf ϑ und φ

$$\delta_{nn} = F\left(\frac{\sin\Theta}{\lambda}\right) = \int P(r)\, \frac{\sin\left(\frac{4\pi r}{\lambda}\sin\Theta\right)}{\frac{4\pi r}{\lambda}\sin\Theta}\, dr, \qquad (7'''')$$

wobei $P(r) = 4\pi r^2 W_n(r)$ die radiale Ladungsdichte, gemessen als Elektronenladung pro Zentimeter, ist, während $\lambda = \frac{c}{\nu}$ die Wellenlänge der

* Man findet zunächst

$$\delta_{nn} = \sum_{k=1}^{N} \int e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu n' - \nu n) r_k}\, dv_k \int \bar{\Phi}_n \Phi_n \, dv_k'$$

Strahlung und 2Θ den Winkel zwischen $\mathfrak{n}'$ und $\mathfrak{n}$, d. h. den Streuwinkel darstellt.

Um eine schon publizierte Berechnung der F-Werte für Na^+ und Cl^-* näher zu beleuchten, betrachten wir ein Atom mit zwei Elektronen und vernachlässigen zunächst die Wechselwirkung der Elektronen. Wenn die Elektronen sich in den Zuständen n bzw. m befinden, ist für $m = n$

$$\Phi = \varphi_n(1)\,\varphi_n(2)$$

und für $n \neq m$ entweder

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\varphi_n(1)\,\varphi_m(2) - \varphi_n(2)\,\varphi_m(1)]$$

oder

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}\,[\varphi_n(1)\,\varphi_m(2) + \varphi_n(2)\,\varphi_m(1)]$$

zu setzen**, dabei sind $\varphi_n(x, y, z)$ die Eigenfunktionen eines Elektrons im Felde des Kernes. 1 steht statt $x_1\,y_1\,z_1$ (die Koordinaten des einen Elektrons) und 2 statt $x_2\,y_2\,z_2$ (die Koordinaten des anderen Elektrons). Aus den angegebenen Eigenfunktionen folgt

$$W(x, y, z) = |\,\varphi_n(x, y, z)\,|^2 + |\,\varphi_m(x, y, z)\,|^2,$$

so daß $W(x, y, z)$ die Summe der Ladungsdichten ist, die jeder „Elektronenbahn" entsprechen. In der eben zitierten Arbeit* wurde die Wechselwirkung annäherungsweise nach der von Hartree angegebenen Methode berücksichtigt. Die eben angegebene Betrachtung läßt sich annäherungsweise auf die φ_n von Hartree und die daraus zu bildenden Φ übertragen***.

---

* R. W. James, I. Waller, D. R. Hartree, l. c.

** Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

*** Wenn ν in der Nähe von ν_K oder kleiner ist, wäre auch das zweite Glied $\frac{h}{4\pi^2\mu}\sum_s [\,]$ in der Klammer $\{\,\}$ von (7) zu berücksichtigen; es tritt anomale Streuung auf. Wenn ν nicht ganz nahe ν_K liegt, dürfte dieses Glied die anomale Streuung in erster Näherung beschreiben. Wir betrachten den Fall, wo die Wellenlänge der einfallenden Strahlung noch groß ist im Vergleich mit den K-Bahnen. Nach Methoden, welche für den speziellen Fall der anomalen Dispersion (kleine Streuungswinkel) im Röntgengebiet von Kramers, v. Kallman und Mark und Kronig benutzt wurden, kann dieses Glied abgeschätzt werden. Nimmt man für den K-Absorptionskoeffizienten pro Elektron das Gesetz $\tau_K = n_K \frac{\pi\varepsilon^2}{\mu c}\frac{\nu_K^2}{\nu^3}$ an, so folgt als angenäherter Ausdruck für dieses Glied $E_0\; n_K \frac{\nu_K^2}{\nu^2}\; {}^e\log\left|1 - \frac{\nu^2}{\nu_K^2}\right|$. n_K scheint

Durch Betrachtung der inkohärenten Streustrahlung könnte man den Übergang zu dem Comptoneffekt, der für sehr harte Strahlung eintritt, verfolgen. Dabei findet man unter anderem, daß bei Anwendung der Ergebnisse für das Einelektronenproblem auf jede einzelne „Elektronenbahn" berücksichtigt werden muß, daß Übergänge zu schon besetzten „Bahnen" verboten sind.

§ 2. Wir wollen nun die in § 1 angegebenen Formeln zur Berechnung der durch ein kleines Kristallstück zertreuten Strahlung anwenden. Die einfallende Welle sei wie oben definiert. Der kürzeren Schreibweise wegen nehmen wir an, daß das Kristallgitter „einfach" ist. Wenn $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$ und $\boldsymbol{a}_3$ die Grundvektoren des Gitters und l_1, l_2 und l_3 ganze Zahlen sind, werden also die „geometrischen" Gitterpunkte, die hier mit den „Ruhelagen" der Kerne identifiziert sein mögen, durch die von dem zweckmäßig gewählten Ursprung O eines rechtwinkligen Koordinatensystems gezogenen Vektoren $l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3 = (l\,\boldsymbol{a})$ definiert. Wenn $\boldsymbol{u}_l$ die Verschiebung des l-ten Atomkerns infolge der Wärmebewegung ist, wird dessen Lage durch den Vektor $\boldsymbol{R}_l = (l\,\boldsymbol{a}) + \boldsymbol{u}_l$ definiert. Die Lagen der Elektronen des l-ten Atoms seien durch die Vektoren $\boldsymbol{R}_{lk} = \boldsymbol{R}_l + \boldsymbol{r}_{lk}$ gegeben, so daß $\boldsymbol{r}_{lk}$ deren Lagen in bezug auf den zugehörigen Kern definiert. Die Komponenten von $\boldsymbol{R}_{lk}$, $\boldsymbol{R}_l$ und $\boldsymbol{r}_{lk}$ (d. h. die entsprechenden Lagekoordinaten) werden bzw. mit X_{lk}, Y_{lk}, Z_{lk}, $X_l\,Y_l\,Z_l$ und x_{lk}, y_{lk}, z_{lk} bezeichnet.

Bei der Ableitung der Streuungsformel in § 1 wurde die gegenseitige Strahlung der Elektronen vernachlässigt. Bei der Anwendung jener Formel zur Berechnung der Streuung eines Kristallstücks bleiben wir demnach auf dem Boden der Laueschen Interferenztheorie stehen und vernachlässigen die von der „dynamischen" Theorie (Darwin, Ewald) geforderten Abweichungen. Dies ist bekanntlich nach diesen Theorien klassisch zulässig, wenn das Kristallstück hinreichend klein ist.

Auf die klassische Gültigkeit dieser Vernachlässigung begründen wir die Anwendung der Überlegungen des § 1. Wir wollen hier von der abgekürzten Formel (6) ausgehen. Die Anwendung der Formel (6) setzt natürlich voraus, daß die Frequenz der einfallenden Röntgenwelle hoch genug ist; für das hier betrachtete Problem bedeutet dies keine wesentliche Einschränkung. Die Rechnungen können übrigens ohne Schwierigkeit mit Anwendung der vollständigeren Formel (5) ausgeführt werden.

---

im allgemeinen von der Größenordnung 1 bis 1,5 zu sein. (Betreffs der anomalen Dispersion vgl. J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.)

Die Hamiltonsche Funktion des aus den Kernen und Elektronen des Kristallstücks gebildeten Systems wollen wir in der Form

$$H = E = \sum_l H_l(\boldsymbol{r}_{lk}, \dot{\boldsymbol{r}}_{lk}) + H_W(\boldsymbol{u}_l, \dot{\boldsymbol{u}}_l) \tag{8}$$

ansetzen, wobei H_l und H_W die Hamiltonschen Funktionen für die Elektronenbewegung im l-ten Atom und für die Wärmebewegung des Kristalls sind. E ist die Gesamtenergie. Bei diesem Ansatz wird die Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Wärmeschwingungen vernachlässigt*. Im Ausdruck für die potentielle Energie der Wärmebewegung wollen wir keine höheren als die in den $\boldsymbol{u}_l$ quadratischen Gliedern berücksichtigen. Dann ist H_W die Summe von einem in $\dot{u}_l$ quadratischen Ausdruck $\left(\frac{1}{2}\sum_l m\,\dot{u}_l^2\right)$ und einem in u_l quadratischen Ausdruck. Wir können durch eine Transformation der Form (L sei die Anzahl von Atomen im Kristall):

$$\boldsymbol{u}_l = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{j=1}^{3L} \boldsymbol{U}_{lj}\, q_j \tag{8'}$$

Normalkoordinaten q_j einführen, wodurch H_W in der Form

$$H_W = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3L} (\dot{q}_j^2 + \omega_j^2\, q_j^2) \tag{8''}$$

erscheint. Die Schrödingersche Eigenfunktion des durch (6) definierten Systems können wir demnach (bei Vernachlässigung gewisser Austauschsmöglichkeiten) in der Form

$$\boldsymbol{\Phi}_n = \boldsymbol{\Phi}_{n_1, \ldots n_L;\, m_1, \ldots m_{3L}} = \prod_{l=1}^{L} \boldsymbol{\Phi}_{n_l}(\boldsymbol{r}_{lk}) \prod_{j=1}^{3L} \boldsymbol{\Psi}_{m_j}(q_j) \tag{8'''}$$

ansetzen, wobei $\boldsymbol{\Phi}_{n_l}$ die auf Eins normierte Eigenfunktion des Quantenzustandes n_l des l-ten Atoms und $\boldsymbol{\Psi}_{m_j}$ die zum Quantenzustand m_j der j-ten Normalschwingung zugehörige Eigenfunktion ist.

Die Funktion $\boldsymbol{\Psi}_{m_j}(q_j)$ soll eine Eigenfunktion der Gleichung

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2}\frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \frac{1}{2}\omega_j^2\, q_j^2 - E_j\right)\boldsymbol{\Psi}_j = 0 \tag{9}$$

---

* Da eine solche Wechselwirkung zweifellos vorhanden ist, ist der Ansatz (8'), welcher bisher in der Gittertheorie üblich war, nur annäherungsweise gültig. Zur Berücksichtigung der Wechselwirkung sind noch kaum genügende Anhaltspunkte vorhanden.

sein, wonach für $\psi_{m_j}(q_j)$ und den zugehörigen Eigenwert E_{m_j} von E_j die Ausdrücke*

$$\psi_{m_j}(q_j) = C_{m_j} e^{-\frac{x_j^2}{2}} H_{m_j}(x_j); \quad x_j = q_j \sqrt{\frac{2\pi\omega_j}{h}}; \tag{9'}$$

$$E_{m_j} = \left(m_j + \frac{1}{2}\right)\frac{h\omega_j}{2\pi}; \quad m_j = 0, 1, 2 \ldots \tag{9''}$$

folgen. H_{m_j} ist ein Hermitesches Polynom, C_{m_j} ein Normierungsfaktor. Wir setzen $C_{m_j} = C_j C'_{m_j}$ und wählen

$$C'_{m_j} = (m_j!\, 2^{m_j})^{-\frac{1}{2}} \pi^{-\frac{1}{4}}, \quad \text{so daß} \quad C'^2_{m_j} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x_j^2} H^2_{m_j}(x_j)\, d x_j = 1 \tag{9'''}$$

wird**. Damit $\prod_{j=1}^{3L} \psi_{m_j}$ als Funktion von den u_l (oder den R_l) auf Eins normiert wird, muß offenbar dann das Produkt von $\prod_{j=1}^{3L} |C_j|^2$ mit der (konstanten) Funktionaldeterminante der u_{lx}, u_{ly}, u_{lz} ($l = 1, 2 \ldots L$) in bezug auf die x_j ($j \equiv 1, 2 \ldots 3L$) gleich Eins sein.

Die quantenmechanisch ausgesonderten Energiewerte des Systems können demnach in der Form $\sum_l E_{n_l} + \sum_j \left(m_j + \frac{1}{2}\right)\frac{h\omega_j}{2\pi}$ geschrieben werden. Wir wollen nun so rechnen, als ob die Atome sich stets in ihren niedrigsten Quantenzuständen befinden würden. Wir vernachlässigen also denjenigen Teil der inkohärenten Streustrahlung, deren Zustandekommen Übergängen der einzelnen Atome in andere Quantenzustände entspricht. Diese Streustrahlung kann in der Tat zu keinen eigentlichen Interferenzphänomenen Anlaß geben. Da die Summe $\sum_l E_{n_l}$ demnach als eine Konstante zu betrachten ist, können wir sie bei den folgenden Rechnungen fortlassen.

Wenn der Kristall sich in einem durch die Quantenzahlen $m_1 \ldots m_{3L}$ (kurz m) gekennzeichneten Wärmeschwingungszustand befindet, wird also nach (6) und (6') der betrachtete Teil der Sekundärstrahlung durch die folgende Summe von Dipolmomenten

$$-\frac{\varepsilon^2 E_0}{4\pi^2 \mu \nu \nu'} \sum_{m'}^{E_{m'} < E_m + h\nu} Re\,(\delta_{m\,m'} e^{2\pi i \nu' t}) \tag{10}$$

---

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926.

** Vgl. Courant-Hilbert, Methoden der math. Physik I, S. 76.

gegeben, wobei

$$\nu' = \nu + \frac{1}{h}\sum_j (E_{m_j} - E_{m_j'}) = \nu + \sum_j (m_j - m_j')\frac{\omega_j}{2\pi}, \quad (10')$$

$$\delta_{m\,m'} = \int \prod_{l=1}^{L} \tilde{\Phi}_l \Phi_l \prod_{j=1}^{3L} \tilde{\Psi}_{m_j} \Psi_{m_j'} \sum_{lk} e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu' n' - \nu n) R_{lk}} \prod_{lk} dX_{lk}\, dY_{lk}\, dZ_{lk}\, dX_l\, dY_l\, dZ_l. \quad (10'')$$

Dabei ist $\Phi_l(r_{lk})$ die dem Grundzustand des l-ten Atoms entsprechende Eigenfunktion. Nun ist $R_{lk} = (la) + u_l + r_{lk}$. Setzen wir

$$F = F_l = \sum_k \tilde{\Phi}_l \Phi_l e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu' n' - \nu n) r_{lk}}\, dx_{lk}\, dy_{lk}\, dz_{lk}, \quad (11)$$

so kann F wegen der geringen Verschiedenheit von ν und ν' mit dem in der Theorie der Röntgeninterferenzen üblichen F-Faktor (Streuungsfaktor) eines Atoms identifiziert werden. Dann folgt

$$\delta_{m\,m'} = F \sum_l e^{\frac{2\pi i}{c}(la)(\nu' n' - \nu n)} \int e^{\frac{2\pi i}{c}(\nu' n' - \nu n) u_l} \prod_{j=1}^{3L} \tilde{\Psi}_{m_j} \Psi_{m_j'} \prod_l du_{lx}\, du_{ly}\, du_{lz}. \quad (12)$$

Die Gesamtintensität der durch (10) gegebenen Streustrahlung wird in großem Abstande R vom Kristall durch den Ausdruck

$$I_0 \frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4} \frac{\sin^2(n', E_0)}{R^2} \sum_{m'} |\delta_{m\,m'}|^2 \quad (13)$$

gegeben, wenn I_0 die Intensität der einfallenden Strahlung ist. Dabei sind die Faktoren $\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^2$ gleich Eins gesetzt.

Um das in (12) auftretende Integral zu berechnen, führen wir nach (8') und (9') die Variable x_j ein. Man sieht dann, daß jenes Integral folgendermaßen als ein Produkt von Integralen geschrieben werden kann:

$$\prod_j C'_{m_j} C'_{m_j'} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x_j^2 + 2i\varkappa_{lj} x_j} H_{m_j}(x_j) H_{m_j'}(x_j)\, dx_j, \quad (14)$$

wobei C'_{m_j} durch (9''') gegeben und

$$\varkappa_{lj} = \frac{1}{2} \frac{2\pi(\nu' n' - \nu n)}{c} \sqrt{\frac{h}{2\pi\omega_j}} \frac{U_{lj}}{\sqrt{m}} \quad (14')$$

ist. Wir wollen hier zunächst die Berechnung für die kohärente Streustrahlung ($m_j = m_j'$) ausführen. Die Entwicklung *

$$e^{-x_j^2 + 2i\varkappa_{lj} x_j} = e^{-x_j^2}\left(1 + 2i\varkappa_{lj} x_j - 2\varkappa_{lj}^2 x_j^2 - \frac{4i}{3}\varkappa_{lj}^3 x_j^3 \ldots\right) \quad (14'')$$

* Die entsprechende Entwicklung wurde zuerst von Debye, l. c., bei der klassischen Behandlung des Problems benutzt und später vom Verfasser (Dissertation) näher untersucht.

gibt bei Vernachlässigung von Gliedern von höherem als dem dritten Grade in der $\varkappa_{lj}$ für (14) den Ausdruck

$$\prod_j [1 - 2\,\varkappa_{lj}^2 (m_j + \tfrac{1}{2})], \tag{14'''}$$

da, wie durch Anwendung der erzeugenden Funktion* der Hermiteschen Polynome leicht hervorgeht,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x_j^2\, e^{-x_j^2} H_{m_j}^2(x_j)\, dx_j = \sqrt{\pi}\left[\frac{2^{m_j}}{(m_j-1)!} + \frac{2^{m_j-1}}{m_j!}\right](m_j!)^2.$$

Die Intensität der dem Quantenzustand $m_1 \dots m_{3L}$ entsprechenden kohärenten Streustrahlung ist demnach [vgl. (13)]

$$J_0 = I_0 \frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4} \frac{\sin^2(\boldsymbol{n}', \boldsymbol{E}_0)}{R^2} |F|^2 \sum_{ll'} e^{\frac{2\pi i \nu}{c}[(l-l')\boldsymbol{a}](\boldsymbol{n}-\boldsymbol{n}')} \prod_{j=1}^{3L} [1 - 2\,(\varkappa_{lj}^2 + \varkappa_{l'j})^2 (m_j + \tfrac{1}{2})]. \tag{15}$$

Um die gemessene Intensität zu finden, haben wir in (15) noch über die verschiedenen Quantenzustände des Kristalls zu mitteln. Da keine „äquivalenten" Zustände auftreten, haben wir dabei die Boltzmann-Gibbssche Statistik benutzen. Wir setzen demnach die Wahrscheinlichkeit des m-ten Quantenzustandes der j-ten Normalschwingung proportional zu $e^{-\left(m_j + \frac{1}{2}\right)\frac{h\omega_j}{2\pi kT}}$. Durch eine bekannte Rechnung folgt dann, daß der Mittelwert

$$\overline{m_j + \tfrac{1}{2}} = \frac{1}{e^{\frac{h\omega_j}{2\pi kT}} - 1} + \frac{1}{2} = f(\omega_j) \tag{16}$$

ist. Setzen wir

$$g(\omega_j) = \frac{1}{\omega_j^2}\left(\frac{\frac{h\omega_j}{2\pi}}{e^{\frac{h\omega_j}{2\pi kT}} - 1} + \frac{1}{2}\,\frac{h\omega_j}{2\pi}\right), \quad \boldsymbol{n}' - \boldsymbol{n} = \boldsymbol{S}, \tag{17}$$

so folgt nach (14') und in der hier benutzten Näherung

$$J_0 = I_0 \frac{\varepsilon^4}{\mu^2 c^4} \frac{\sin^2(\boldsymbol{n}'.\boldsymbol{E}_0)}{R^2} |F|^2 \sum_{ll'} e^{-2M_{ll'}} e^{\frac{2\pi i \nu}{c}[(l-l')\boldsymbol{a}.\boldsymbol{s}]}, \tag{18}$$

wobei

$$M_{ll'} = \frac{\pi^2 \nu^2}{m c^2} \sum_j [(\boldsymbol{S}.\boldsymbol{U}_{lj})^2 + (\boldsymbol{S}\,\boldsymbol{U}_{l'j})^2]\, g(\omega_j) \tag{18'}$$

* Vgl. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 76.

ist. Führt man nun die vom Verfasser* früher abgeleiteten Ausdrücke für die U_{lj} ein, so sieht man, daß $M_{ll'}$ von l und l' nicht abhängt, und es ergibt sich die l. c. früher abgeleitete Formel, wenn in dieser die unbestimmte Nullpunktsenergie auf den Planckschen Wert festgelegt wird.

Für die inkohärente Streustrahlung („die durch die Wärmebewegung zerstreute Strahlung") ergibt sich ein ähnliches Resultat. Wir wollen die entsprechenden Rechnungen kurz angeben. Wird auch der Fall, wo $m' \neq m$ ist (d. h. wo wenigstens ein m_j' von dem entsprechenden m_j verschieden ist), berücksichtigt, so erhalten wir nach (14″) und mit Anwendung der erzeugenden Funktion der Hermiteschen Polynome als erste Annäherung für einen Faktor in (14) die Werte $i\varkappa_{lj}\sqrt{2(m_j+1)}$ für $m_j' = m_j + 1$ und $i\varkappa_{lj}\sqrt{2m_j}$ für $m_j' = m_j - 1$. Wenn $m_j' = m_j$ ist, so folgt der Wert des Faktors aus (14‴). Für andere Werte von m_j' ist dies Integral (14) gleich Null zu setzen, wenn im Anschluß an die frühere klassische Berechnung diejenige Annäherung benutzt wird, bei der im Intensitätsausdruck (vgl. unten) solche Glieder vernachlässigt werden, welche in bezug auf die $\varkappa_{lj}$ einer Eigenschwingung j von höherem als dem dritten Grade sind. Wir betrachten nun diejenige Komponente der Streustrahlung, bei deren Zustandekommen die Eigenschwingungen einer Gruppe (j_1) im Anfangszustand bleiben, während die übrigen Eigenschwingungen in andere Zustände übergehen, und zwar die Eigenschwingungen einer Gruppe (j_2) in die nächst höheren Zustände und die Eigenschwingungen einer Gruppe (j_3) in die nächst unteren Zustände. Durch Ausführung der oben erwähnten Zeitmittelwertbildung über die Anfangszustände ergibt sich, wenn $F_l = F$ gesetzt wird,

$$|\delta_{m\,m'}|^2 = |\delta_{m_{j_1},\, m_{j_2},\, m_{j_3};\, m_{j_1},\, m_{j_2}+1,\, m_{j_3}-1}|^2$$
$$= |F|^2 \sum_{l\,l'} e^{\frac{2\pi i}{c}(l-l')\,\mathfrak{a}\,(\nu' n' - \nu n)} \prod_{j_1} P_{j_1} \prod_{j_2} P_{j_2} \prod_{j_3} P_{j_3}, \quad (19)$$

wobei

$$P_{j_1} = 1 - 2(\varkappa_{lj_1}^2 + \varkappa_{l'j_1}^2) f(\omega_{j_1}),$$
$$P_{j_2} = 2\varkappa_{lj_2}\varkappa_{l'j_2}[f(\omega_{j_2}) + \tfrac{1}{2}],$$
$$P_{j_3} = 2\varkappa_{lj_3}\varkappa_{l'j_3}[f(\omega_{j_3}) - \tfrac{1}{2}],$$

so daß (19) bei der hier benutzten Annäherung in der Form

$$|\delta_{m\,m'}|^2 = |F|^2 \sum_{l\,l'} e^{\frac{2\pi i}{c}(l-l')\,\mathfrak{a}\,(\nu' n' - \nu n)}\, e^{-2\sum_{j=1}^{3L}(\varkappa_{lj}^2 + \varkappa_{l'j}^2) f(\omega_j)}$$
$$\cdot \prod_{j_2} 2\varkappa_{lj_2}\varkappa_{l'j_2}[f(\omega_{j_2}) + \tfrac{1}{2}] \prod_{j_3} 2\varkappa_{lj_3}\varkappa_{l'j_3}[f(\omega_{j_3}) - \tfrac{1}{2}] \quad (20)$$

* Diss. l. c.

geschrieben werden kann. Wegen der Kleinheit der Wärmeschwingungsfrequenzen im Vergleich mit den Röntgenfrequenzen kann mit großer Annäherung $\nu' = \nu$ gesetzt werden. Dann ergibt sich für die in (13) vorkommende Summe nach dem eben Gesagten der Wert

$$\sum_{m'} |\delta_{m\,m'}|^2 = |F|^2 \sum_{l\,l'} e^{\frac{2\pi i}{c}(l-l')\,\mathfrak{a}\,(\nu'\mathfrak{n}'-\nu\mathfrak{n})}\, e^{-2\sum_{j=1}^{3L}(x_{lj}-x_{l'j})^2 f(\omega_j)}. \quad (21)$$

Diese Formel kann ja auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\sum_{m'} |\delta_{m\,m'}|^2 = |F|^2 \sum_{l\,l'} e^{\frac{2\pi i}{c}(l-l')\,\mathfrak{a}\,(\nu'\mathfrak{n}'-\nu\mathfrak{n})}\, e^{-2\sum_{j=1}^{3L}(x_{lj}^2+x_{l'j}^2) f(\omega_j)}$$
$$\cdot e^{2\sum_{j=1}^{3L} x_{lj}x_{l'j}\left[f(\omega_j)+\frac{1}{2}\right]}\, e^{2\sum_{j=1}^{3L} x_{lj}x_{l'j}\left[f(\omega_j)-\frac{1}{2}\right]},$$

und die Übereinstimmung in der hier in Frage kommenden Näherung mit dem aus (20) folgenden Werte dieser Summe wird durch Entwicklung der beiden letzten e-Faktoren leicht bestätigt.

Die Formel (21) ist früher vom Verfasser in Fortführung der entsprechenden Debyeschen Arbeit abgeleitet und diskutiert worden.

Über die elektrische Oberflächenschicht der Metalle.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 1. August 1928.)

Die Vorstellung einer elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche der Metalle wird durch Anwendung der Wellenmechanik (§ 1) und der Fermischen Gastheorie (§ 2) modernisiert, wobei sich aber nur eine qualitativ gültige Theorie aufbauen läßt. Nach einer kritischen Betrachtung der Grundprinzipien (§ 3) wird der Vorschlag gemacht, den Potentialsprung in der Doppelschicht durch Vergleich der Austrittsarbeit von Elektronen und von Protonen aus demselben Metall experimentell zu bestimmen.

Die Vorstellung einer elektrischen Doppelschicht auf der Oberfläche von Metallkörpern, die ich zuerst 1917 eingeschlagen hatte*, kann auch in der neuen auf die Wellenmechanik und auf die Pauli-Fermische Gasstatistik begründeten Metalltheorie beibehalten werden. Zweck dieser Notiz ist, die erwähnte Vorstellung in einer modernisierten Form zu entwickeln.

§ 1. Wellenmechanische Theorie. Nach der Wellenmechanik läßt sich ein Metallkörper schematisieren durch einen Kasten, dessen Inneres mit stehenden Kathodenwellen erfüllt wird. Diese stehenden Resonanzwellen entstehen durch Reflexion von einlaufenden Wellen an den Kastenwänden. Es ist nun leicht zu zeigen, daß bei einer solchen „Totalreflexion", ebenso wie bei dem entsprechenden optischen Vorgang, die Wellen teilweise außerhalb der reflektierenden Fläche eindringen müssen, mit einer Amplitude, die mit dem Abstand exponentiell abnimmt. Da diese Amplitude oder genauer ihr Quadrat die statistische Elektronendichte darstellt, so muß man sich vorstellen, daß ein Metallkörper von einer sich theoretisch ins Unendliche erstreckenden Schicht negativer Elektrizität umgeben ist.

Um die angeführte Vorstellung zu präzisieren, betrachten wir den elementaren Reflexionsvorgang einer durch die Funktion $\psi = a e^{i(\alpha x - \omega t)}$ dargestellten Welle, welche auf die Grenzebene $x = 0$ des Metalls (von der negativen Seite) einfällt. Die reflektierte Welle sei $\psi' = a' e^{-i(\alpha x + \omega t)}$ und die durchdringende (für $x > 0$) $\psi'' = a'' e^{+i(\alpha'' x - \omega t)} = a'' e^{-\beta x - i\omega t}$. Hier sind ω und α die mit $\frac{2\pi}{h}$ multiplizierte Energie W bzw. Impuls mv des Elektrons innerhalb des Metalls. Die Energie W setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie $\frac{1}{2}mv^2$ und der potentiellen $-u$,

* Phil. Mag., April 1917.

deren Betrag größer als $\frac{1}{2} m v^2$ ist. Da außerhalb des Metalls die potentielle Energie verschwindet, so erhält man für die kinetische Energie einen negativen Wert $\frac{1}{2} m v''^2 = W = -(u - \frac{1}{2} m v^2)$, woraus folgt

$$m v'' = i \sqrt{2 m u - m^2 v^2},$$

d. h.

$$\beta = \sqrt{\gamma^2 - \alpha^2}, \tag{1}$$

mit der Abkürzung

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 m u}. \tag{1 a}$$

Es folgt ferner aus der Stetigkeitsbedingung für die resultierende Schrödingerfunktion und ihre Ableitung nach x an der Stelle $x = 0$:

$$a + a' = a'', \quad i\alpha (a - a') = -\beta a'',$$

d. h.

$$\frac{a'}{a} = \frac{1 - i\beta/\alpha}{1 + i\beta/\alpha} \quad \text{und} \quad \frac{a''}{a} = \frac{2}{1 + i\beta/\alpha}.$$

Man erhält daraus für die relativen Elektronenkonzentrationen innerhalb und außerhalb des Metalls:

$$(x < 0) \quad \varrho = 4 |a|^2 \cos^2 \frac{\alpha x + \delta}{2}, \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{1 - \beta/\alpha}{1 + \beta/\alpha}; \tag{2}$$

$$(x > 0) \quad \varrho = 4 |a|^2 \frac{\alpha^2}{\gamma^2} e^{-2\beta x}. \tag{2 a}$$

In Wirklichkeit hat man es in einem Metall nicht mit einer Sinuswelle zu tun, sondern mit einer großen Anzahl solcher Wellen, deren Längen und Fortpflanzungsrichtungen dem Fermischen Verteilungsgesetz entsprechen.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Anzahl Elektronen, mit einem zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegenden Werte von α, beim absoluten Nullpunkt dem Ausdrucke $\pi (\alpha_0^2 - \alpha^2) d\alpha$ proportional ist. Hier bedeutet α_0 den größtmöglichen Wert von α, welcher der Maximalgeschwindigkeit v_0 der Elektronen entspricht. Dieser Ausdruck folgt aus dem Umstand, daß die Punkte, welche die Verteilung der Elektronen im Geschwindigkeitsraum darstellen, die Kugel mit dem Radius v_0 (um den Nullpunkt) gleichmäßig erfüllen. Da $|a|^2$ für alle Elektronenwellen denselben Wert hat, so ergibt sich für die Funktion $\varrho = f(x)$ bei $x > 0$ nach (2 a) und (1) die folgende Formel:

$$\varrho = \frac{C}{\gamma^2} \int_0^{\alpha_0} e^{-2x\sqrt{\gamma^2 - \alpha^2}} (\alpha_0^2 - \alpha^2) d\alpha. \tag{3}$$

C bedeutet eine Konstante, deren Bestimmung für uns unwesentlich ist. Das Verhältnis $\frac{\alpha_0}{\gamma}$ ist gleich dem Verhältnis der maximalen kinetischen Energie eines Elektrons zur absoluten Größe seiner mittleren potentiellen Energie u innerhalb des Metalls. Man muß also stets $\alpha_0 < \gamma$ haben. Es läßt sich in der Tat auf Grund des Virialtheorems leicht zeigen, daß $\alpha_0 = \frac{5}{6}\gamma$ ist*. Führt man anstatt der von H. Thomas und E. Fermi in ihrer Elektronengaskugeltheorie der komplizierten Atome benutzten Beziehung

$$\alpha_0 = \gamma \tag{3 a}$$

ein, so erhält man nach (3), mit $\frac{\alpha}{\gamma} = \sin\theta$,

$$\varrho = C\gamma \int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-2x\gamma\cos\theta} \cos^3\theta \, d\theta = -\frac{\pi}{2} C\gamma \frac{d^3}{dk^3} J_0(ik), \tag{4}$$

wo $J_0(ik)$ die Besselsche Funktion nullter Ordnung des imaginären Arguments $ik = 2i\gamma x$ bedeutet.

Auf die Betrachtung der Elektronenverteilung auf der inneren Seite der Metalloberfläche (für $x < 0$) nach dieser Methode werden wir nicht eingehen.

§ 2. Anwendung der Fermischen Elektronengastheorie. Die Verteilung der Elektronen in der Umgebung eines Metallkörpers läßt sich noch etwas anders auffassen und berechnen, nämlich in derselben Weise, wie dies in den schon oben erwähnten Arbeiten von Thomas und Fermi für die einzelnen Atome getan worden ist. Diese Behandlungsweise ist der vorhergehenden deshalb vorzuziehen, weil dabei das von den betrachteten Elektronen herrührende Feld berücksichtigt wird, während dieses Feld und seine Rückwirkung auf die Verteilungsfunktion im vorigen Paragraphen außer acht gelassen wurde.

Die Thomas-Fermische Differentialgleichung für das Potential φ ergibt sich aus der Poissonschen Gleichung $\nabla^2\varphi = 4\pi\varepsilon n$ ($-\varepsilon$ Ladung eines Elektrons, n Anzahl Elektronen in der Volumeneinheit), indem man für n den bekannten Ausdruck**

$$n = \frac{8\pi}{3h^3}(mv_0)^3 \tag{5}$$

---

* Vgl. ZS. f. Phys. **49**, 39, 1928.

** H. A. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 542, 1927; E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

benutzt und die Maximalgeschwindigkeit an der betreffenden Stelle durch die mit (3a) gleichbedeutende Beziehung

$$\tfrac{1}{2} m v_0^2 = u = \varepsilon \varphi \tag{5a}$$

bestimmt*. Dies gibt

$$\Delta^2 \varphi = \mu \varphi^{3/2} \tag{6}$$

mit

$$\mu = \frac{8\pi}{3} \cdot 4\pi\varepsilon \left(\frac{2 m \varepsilon}{h^2}\right)^{3/2}. \tag{6a}$$

In unserem Falle ist φ als Funktion nur einer Variable x (Abstand von der Grenzfläche $x = 0$ des Metalls) zu behandeln. Die obige Gleichung reduziert sich also auf

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \mu \varphi^{3/2} \tag{7}$$

und läßt sich unter der Bedingung $\varphi = \frac{d\varphi}{dx} = 0$ für $x = +\infty$ leicht lösen. Man hat nämlich mit der Abkürzung $\varphi' = \frac{d\varphi}{dx}$

$$\varphi' \frac{d\varphi'}{d\varphi} = \frac{d}{d\varphi}\left(\frac{\varphi'^2}{2}\right) = \mu \varphi^{3/2},$$

d. h.

$$\varphi' = \pm 2 \sqrt{\frac{\mu}{5}}\, \varphi^{5/4}.$$

Man muß hier, wie leicht zu ersehen ist, das Minuszeichen wählen. Dann wird

$$\varphi = \frac{b}{(a+x)^4} \qquad (x > 0), \tag{7a}$$

wo $b = \left(\frac{1}{8}\sqrt{\frac{5}{\mu}}\right)^4$ ist und a eine Integrationskonstante bedeutet. Die letztere kann aus dem Grenzwert φ_0 von φ bei $x = 0$ ermittelt werden nach der Formel $a = \frac{1}{8}\sqrt{\frac{5}{\mu}}\, \varphi_0^{-1/4}$.

Da φ_0 von der Größenordnung einiger Volt ist (siehe unten), so ergibt sich für a ein Wert von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-9}$ cm, d. h. eines Bruchteils der Atomabstände.

Etwas schwieriger ist es, die Potentialverteilung auf der anderen — inneren — Seite der Metalloberfläche zu bestimmen. Man muß dabei die Gleichung (7) durch

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \mu \varphi^{3/2} - 4\pi z \varepsilon n_a \tag{8}$$

* Wir beschränken uns auf den Fall gewöhnlicher Temperaturen.

ersetzen, wo n_a die Konzentration der positiven Ionen und $\varepsilon\,\varepsilon$ ihre Ladung bedeutet. Die Grenzbedingungen lauten in diesem Falle:

$$\varphi = \varphi_1 = \left(\frac{4\pi\varepsilon\varepsilon n_a}{\mu}\right)^{2/3} = \text{konst}$$

für $x = -\infty$; ferner ist die Stetigkeit von φ und $\frac{d\varphi}{dx}$ an der Grenzebene $x = 0$ zu verlangen.

Mit der Abkürzung $4\pi\varepsilon\varepsilon n_a = \mu\varphi_1^{3/2} = \mu_1$ hat man für das erste Integral von (8)

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{4}{5}\mu\varphi^{5/2} - 2\mu_1\varphi + \mu_2,$$

wo die Integrationskonstante aus der Bedingung $\varphi = \varphi_1$ für $x = -\infty$ zu ermitteln ist. Man hat also $\mu_2 = \frac{6}{5}\mu\varphi_1^{5/2}$ und folglich

$$x - a' = -\int_{\varphi}^{\varphi_1} \frac{d\varphi}{\sqrt{\frac{6}{5}\mu\varphi_1^{5/2} - 2\mu_1\varphi + \frac{4}{5}\mu\varphi^{5/2}}} \qquad (x < 0). \qquad (8\,\text{a})$$

Die Konstante a' läßt sich gleichzeitig mit a aus den erwähnten Stetigkeitsbedingungen bestimmen.

§ 3. Kritische Bemerkungen. Die Auswertung des Integrals in (8 a) ist nur auf numerischem oder graphischem Wege möglich. Es scheint aber kaum nötig, sie auszuführen, um so mehr, als die Grundlagen der obigen Theorie sehr inexakt sind. Man muß nämlich folgendes beachten. Es sollte das Potential φ in (5 a) nicht das mittlere makroskopische Potential bedeuten, sondern dasjenige „effektive" Potential φ^-, welches auf ein Elektron seitens aller anderen Elektronen und positiven Ionen ausgeübt wird. Die Notwendigkeit dieser Unterscheidung erhellt besonders klar, wenn wir die für binäre heteropolare Kristalle bestehenden Verhältnisse betrachten. Und zwar hat man in diesem Falle für negative Ionen ein positives effektives Potential $\varphi^- > 0$, und für positive Ionen ein entgegengesetzt gleiches negatives Potential $\varphi^+ = -\varphi^-$, wobei das mittlere (makroskopische) Potential verschwindet. Im Gegensatz dazu behält das makroskopische Potential innerhalb eines festen oder flüssigen Metallkörpers einen von Null verschiedenen positiven Wert φ_1, welcher durch die oben betrachtete elektrische Doppelschicht auf der Oberfläche bedingt wird. Dies bedeutet, daß die effektiven Potentiale φ^- und φ^+ für die Elektronen und die positiven Ionen verschiedene Beträge haben müssen. Denkt man sich in dem betrachteten Metall neben den Elektronen noch eine kleine Menge von Protonen verteilt (etwa durch Absorption

von Wasserstoff), so müssen die Teilchen beider Art eine negative potentielle Energie besitzen. Diese mittlere potentielle Energie sei für ein Elektron mit $-u^-$, für ein Proton mit $-u^+$ bezeichnet. Die entsprechenden effektiven Potentiale lassen sich dann durch die Quotienten $\varphi^- = \frac{u^-}{\varepsilon}$ bzw. $\varphi^+ = -\frac{u^+}{\varepsilon}$ definieren. Dabei muß man offenbar $\varphi^- > \varphi_1$ und $|\varphi^+| > \varphi_1$ haben.

Unter Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen φ und φ^- würden wir statt (6) und (8) kompliziertere Gleichungen erhalten. Wir werden nicht versuchen, diese Gleichungen aufzustellen, sondern möchten auf die folgende grundsätzliche Schwierigkeit hinweisen, die auch bei diesen exakten Gleichungen bestehen bleiben sollte. Die Elektronenkonzentration n wird bei Thomas und Fermi durch die Forderung bestimmt, daß die maximale kinetische Energie eines Elektrons an jeder Stelle entgegengesetzt gleich seiner potentiellen Energie ist, d. h. gerade genügt, um ihm zu erlauben, sich ins Unendliche zu entfernen. In Wirklichkeit aber muß die Austrittsarbeit $A^- = u^- - \frac{1}{2} m v_0^2$ von Null verschieden sein. In einer früheren Arbeit habe ich gezeigt, daß diese durch die lichtelektrische Schwelle gemessene Arbeit etwa ein Drittel der mittleren kinetischen Energie, also ein Fünftel der maximalen, und ein Sechstel des absoluten Wertes der potentiellen Energie beträgt *. Daraus folgt, daß die für die Thomas-Fermische Theorie grundsätzliche Bedingung (5 a) eine vielleicht nicht unwesentliche Modifizierung erfordert **.

Die im vorhergehenden Paragraphen skizzierte Theorie ergibt für die potentielle Energie eines Elektrons innerhalb eines Metalls einen Wert $u = -\varepsilon \varphi_1$, der genau entgegengesetzt gleich der maximalen kinetischen Energie ist, also einer verschwindenden Austrittsarbeit A^- entspricht. Eine exakte Theorie sollte selbstverständlich für A^- einen positiven Wert liefern. Es wäre nun interessant, diese Austrittsarbeit für die Elektronen mit der Austrittsarbeit A^+ für die Protonen aus demselben Metall experimentell zu vergleichen. Wie schon oben erwähnt wurde, können die Protonen innerhalb des Metalls durch Auflösung von Wasserstoff erhalten werden. Da diese Protonen wegen ihrer geringen Anzahl und großen Masse als ein gewöhnliches (nicht entartetes) Gas zu behandeln sind, so

* ZS. f. Phys. **49**, 39, 1928.

** Ich habe gezeigt (ZS. f. Phys. **50**, 238, 1928), daß diese Bedingung auch aus dem Prinzip des Energieminimums folgt, sofern man die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen als kugelsymmetrisch annimmt. Diese Annahme bedürfte folglich einer Revision.

kann man ihre kinetische Energie vernachlässigen und einfach $A^+ = u^+$ setzen. Nun läßt sich diese Austrittsarbeit in zwei Anteile zerlegen, eine negative $-\varepsilon\varphi_1$, die dem Passieren der oberflächlichen Doppelschicht bei Fehlen irgendwelcher Polarisationseffekte entspricht, und einer zweiten u_0, die gerade durch solche Polarisationseffekte (d. h. durch die entsprechende „Bildkraft") bedingt wird. Dieser zweite Anteil muß offenbar von dem Vorzeichen der Protonenladung unabhängig sein, d. h. für die Protonen und die Elektronen denselben Wert haben. Setzt man also

$$u^+ = u_0 - \varepsilon\varphi_1, \quad u^- = u_0 + \varepsilon\varphi_1, \tag{9}$$

so kann man durch Vergleich der Austrittsarbeiten A^+ und A^- u_0 und φ_1 einzeln bestimmen.

Wären z. B. die beiden Austrittsarbeiten einander gleich, so hätte man $2\varepsilon\varphi_1 = \frac{1}{2} m v_0^2$, d. h.

$$\varphi_1 = \frac{1}{4\varepsilon} m v_0^2.$$

Eine experimentelle Entscheidung dieser Frage wäre sehr zu begrüßen *.

Leningrad, Phys.-Technisches Röntgeninstitut, Juli 1928.

---

* Nach einer mündlichen Mitteilung von Herrn A. Joffé hat R. Millikan solche Versuche im Jahre 1926 ausgeführt mit dem Ergebnis $A^- = A^+$. Dieses Ergebnis wurde aber dabei falsch gedeutet als Beweis dafür, daß auf den Metallen keine elektrische Doppelschicht existiert.

Innere Reibung und Fließgrenze für Blei.

Von **W. D. Kusnezow** in Tomsk (Sibirien).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juli 1928.)

Der Koeffizient der inneren Reibung η für feste Körper hängt von der Geschwindigkeit der Deformation ab. Wenn in die Formeln zur Berechnung von η nicht die Fließgrenze eingeführt wird, so erhält man äußerst verschiedene Werte für η. Bei den Versuchen über die Torsion von Blei veränderte sich η von 10^9 bis 10^{16} cm^{-1} g sec^{-1}. Führt man jedoch in die Formeln die Fließgrenze ein und berechnet sie als von der Fließgeschwindigkeit abhängig, so kann man η als konstant ansehen. In den Versuchen über die Torsion von Bleiproben veränderte sich die Fließgrenze von 0,43 bis 1,1 kg/mm². Mittels allmählicher Vergrößerung der Kraft kann man die Fließgrenze bedeutend erhöhen. Bei Schubversuchen an Blei wuchs die Fließgrenze im Laufe von 4 Monaten von 0,05 bis 0,32 kg/mm².

§ 1. Einleitung. Versuche lehren, daß die Zahlenwerte des Schubmoduls N bei ein und demselben Material, wenngleich die Bestimmung nach verschiedenen Methoden erfolgt, in den Grenzen der Beobachtungsfehler gleich seien. Für die innere Reibung oder Zähigkeit fester Körper liefern die Versuche recht verschiedene Werte. Trotz der großen Menge von Methoden zur Bestimmung von η fester Körper ist irgend eine Bestimmtheit in dieser Frage nicht erreicht. Die Ursache dafür könnte darin gesehen werden, daß die Formel

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \tag{1}$$

worin F die Kraft, S die Fläche und $\frac{dv}{dx}$ den Geschwindigkeitsgradienten bedeuten, und die zur Bestimmung von η dient, nur für Körper mit äußerst geringer Elastizitätsgrenze gilt, und darin, daß η sich durch Vorhandensein von Beimischungen, durch Art der Bearbeitung, Temperatur usw. stark ändert. Wir werden jedoch weiter unten sehen, daß die Gründe für die Unbeständigkeit von η bedeutend tiefer liegen.

Führen wir zunächst Beispiele für die Bedeutung von η an.

Voigt* fand für Kupfer $\eta = 3{,}7 \cdot 10^6$ cm^{-1} g sec, und Weinberg** für geglühtes Kupfer Werte in den Grenzen von 10^{17} bis 10^{19}, d. h. um 10^{11} bis 10^{13} mal mehr. Barus*** fand denselben Wert ($\eta = 10^{17}$) für Stahl. Es ist doch wohl kaum denkbar, daß Stahl unter der Einwirkung einer und derselben Kraft eher zu fließen beginne als Kupfer?

* Wied. Ann. **47**, 671, 1892.

** Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 3, 1912.

*** Phil. Mag. (5) **29**, 337, 1890.

Trouton und Andrews* erhielten für Pech von 8^0 $\eta = 4{,}7 \cdot 10^6$, Weinberg und Smirnow** bei 20^0 $\eta = (1{,}93 \pm 0{,}16)\, 10^8$ usw.

Obwohl für die Bestimmung von η jeder Fall einer Deformation eines Körpers, bei welchem die Formveränderung mit konstanter Geschwindigkeit stattfindet, passend sein müßte, hängt η nicht nur von der Methode der Messung, sondern auch bei ein und derselben Methode von der Größe der wirkenden Kraft ab.

Aus dem Obigen ergeben sich folgende Fragen: 1. Ist der Koeffizient der inneren Reibung fester Körper eine konstante Größe? 2. Wenn η konstant ist, warum ergeben die Versuche so verschiedenartige, nicht selten einander widersprechende Werte für η? 3. Wenn η nicht konstant sein sollte, was für einen Sinn haben dann die Arbeiten, in welchen absolute Werte für η angegeben werden? Und schließlich entsteht noch die radikalere Frage: ob nicht die ganze Lehre von der inneren Reibung fester Körper auf irgend einem Mißverständnis beruhe? Jedenfalls enthält die Frage von der inneren Reibung fester Körper so viel Unverständliches und Widersprechendes, daß es zweifelhaft erscheint, ob die Definition des Begriffes η selbst richtig ist.

Zur Bestimmung von η nach dem Verfahren der Torsion von Rundstäben wird die Formel

$$\eta = \frac{2L}{\pi R^4} \cdot \frac{Fgd}{\omega} \tag{2}$$

angewandt, worin L die Länge des Stabes, R den Radius des Querschnitts, g die Beschleunigung der Gravitation, F die Größe der wirkenden Torsionskraft, d den Hebel der Kraft, ω die Winkelgeschwindigkeit bedeuten. Wenn man die Winkelgeschwindigkeit nach der Methode des Spiegels und der Skale bemessen will, so geht die Formel (2) in

$$\eta = \frac{4LFgd.D}{\pi R^4} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta n} \tag{3}$$

über, worin D den Abstand vom Spiegel bis zur Skale, Δn die Differenz der Skalenabzählung für das Zeitintervall Δt bedeuten. Wenn man mit T das Zeitintervall bezeichnet, in welchem der Faden des Ablesefernrohrs 1 cm der Skale passiert, so schreiben wir (2) in folgender Weise:

$$\eta = \frac{4LgdD}{\pi R^4} \cdot FT. \tag{4}$$

---

* Phil. Mag. (6) **7**, 347, 1904.

** Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **44**, 3, 1912.

Wenn die Dimensionen des Versuchsstückes, die Entfernung D und der Hebel d unverändert bleiben, so ist

$$\eta = \alpha F T, \tag{5}$$

worin α konstant ist.

Wenn wir annehmen, daß bei unveränderter Temperatur η für das gegebene Material eine konstante Größe ist, so erhalten wir

$$F.T = \text{const.}$$

Die Voraussetzung $\eta = \text{const}$ ist gleichbedeutend mit der Annahme der Maxwellschen Formel* von der Veränderlichkeit der Widerstandskraft des Materials im Laufe der Zeit t bei beständiger Deformation:

$$F = F_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{6}$$

worin F_0 den ursprünglichen Wert der Kraft und τ die Zeit der Relaxation ist, da aus dieser Formel sich $\eta = N\tau$ ergibt, worin N den Schubmodul bedeutet.

Wenn wir uns auf den Standpunkt Schwedoffs** stellen und annehmen, daß die Erscheinung der Relaxation nur von dem Moment an beginnt, wo der Schubwinkel φ einen gewissen Grenzwert von φ_0 überschreitet und dann im Laufe der Zeit nicht die ganze Widerstandskraft schwindet, sondern nur der Überschuß an Kraft gegenüber dem elastischen Teil von $N\varphi_0$, so muß bei einem Winkel $\varphi > \varphi_0$ sich folgende Formel ergeben:

$$F = N\varphi_0 t + (F_0 - N\varphi_0) e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{7}$$

Die Annahme Schwedoffs führt zur Formel

$$\eta = N\tau + \frac{N\varphi_0}{\varphi'} = \alpha + \frac{\beta}{\varphi'}, \tag{8}$$

wo φ' die Winkelgeschwindigkeit des Schubs und α und β Konstanten sind, oder zu dem Ausdruck

$$\eta = \alpha + \beta \frac{L}{r} \cdot \frac{1}{\omega}, \tag{9}$$

worin ω die Winkelgeschwindigkeit der Torsion der einen Grundfläche eines Rundstabes von der Länge L im Verhältnis zur anderen Grundfläche und r der Radius einer der koaxialen, unendlich dünnen Schichten des Stabes sind.

---

* Phil. Trans. **157**, 49, 1868; Phil. Mag. (4) **35**, 129 u. 185, 1868.

** Journ. de phys. (2) **8**, 341, 1889; (2) **9**, 34, 1890.

Für das Kraftmoment, welches auf den Stab die Torsion mit der Winkelgeschwindigkeit von ω ausübt, erhalten wir:

$$Fgd = \int_0^R \eta\omega \frac{r}{L} \cdot r\, 2\pi r\, dr = 2\pi \int_0^R \left(\alpha + \frac{\beta}{\omega}\frac{L}{r}\right)\frac{\omega}{L} r^3\, dr$$

$$= \frac{\alpha\pi R^4\omega}{2L} + \beta\frac{2\pi R^3}{3}. \qquad (10)$$

Da aber $\omega = \frac{\gamma}{T}$, worin γ ein gewisser konstanter Koeffizient und T das Zeitintervall für 1 cm Weg auf der Skale ist, so erhalten wir

$$FT = a + bT, \qquad (11)$$

wo a und b Konstante sind. Indem wir T längs der Abszissenachse auftragen und das Produkt FT längs der Ordinatenachse, müssen wir eine gerade Linie erhalten, sofern die Schwedoffsche Annahme richtig ist.

Um die Gründe für die Unbeständigkeit von η klarzustellen und seine Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit der Verschiebung

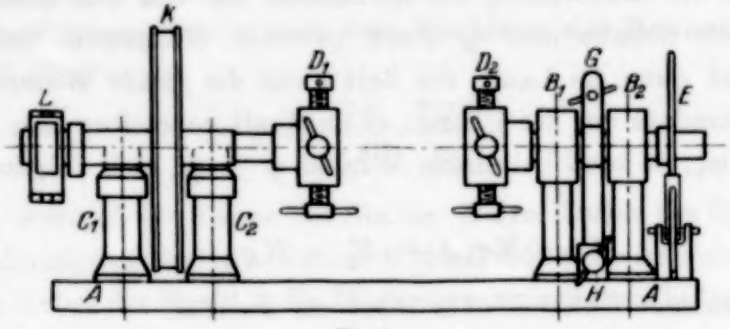


Fig. 1.

und der äußeren Kraft festzulegen, unternahm ich mit Frau L. A. Schwirk eine Reihe von Torsionsversuchen an runden Stäben von Blei, welches wir gewählt hatten, weil für dieses Metall die Elastizitätsgrenze gering ist und die Abweichungen von der Formel (1) nicht bedeutend sein konnten.

§ 2. Apparatur und Proben. Fig. 1 stellt unseren Apparat dar. Er unterscheidet sich von den üblichen Torsionsapparaten dadurch, daß an ihm statt der Drehung der Achse im Lager ein Schaukeln der Achse auf den Kanten zweier Prismen angewandt ist; damit war die äußere Reibung in bedeutendem Grade abgeschwächt. Auf einer eisernen Platte $A\,A$ sind vier Säulen B_1, B_2, C_1 und C_2 aufgestellt. Durch B_1 und B_2 geht die Achse. An einem Ende derselben ist die Patrone D_2 aufgesetzt,

am anderen Ende ist ein gezahntes Rad E befestigt, das mit einem besonderen Schnepper versehen ist. An derselben Achse ist ein Stellring G mit langem Fortsatz aufgesetzt, der in beliebiger Lage festgeklemmt werden kann; eine Schraube H kann den Fortsatz des Ringes bewegen. Die andere Hülse D_1 ist am Ende der anderen Achse (zwischen C_1 und C_2) aufgesetzt, die die Scheibe K trägt. Längs der Achse ist eine Rinne mit Seitenneigung von 90° ausgeschnitten, deren Gipfel durch die Achsenmitte geht. Die Achse liegt auf zwei Prismen F_1 und F_2. Am Ende zwischen der zweiten Achse ist der kleine Spiegel L befestigt.

Dank der Vorrichtung mit dem gezahnten Rade E ist die Möglichkeit gegeben, die Torsion um einen beliebigen Winkel und beliebig oft vorzunehmen. Das Versuchsobjekt wird in den beiden Hülsen D_1 und D_2 festgeschraubt, so daß beide Achsen verbunden sind. Sobald an dem über die Scheibe K laufenden Seil die Last F angehängt wird, beginnt die Drehung der einen Achse. Sobald in dem Ableserohr die letzten

Fig. 2.

Teilstriche der Skale sichtbar werden, wird das gezahnte Rad E um zwei bis drei Zähne vorsichtig gedreht und der Spiegel zeigt wieder den Anfang der Skale. Für die langsamen und gleichmäßigen Drehungen dient G.

Die Proben wurden aus Blei in eiserner Form gegossen und hatten die in Fig. 2 dargestellte Form. Dimensionen der Proben: $L = 2{,}70$ cm, $R = 0{,}315$ cm; Hebel der Kraft $d = 4{,}25$ cm; Abstand von dem Spiegel bis zur Skale $D = 165$ cm, Wert α in (5) $\alpha = 2{,}40 \cdot 10^6$.

§ 3. Vorläufige Versuche. Die Versuche begannen damit, daß an den Apparat ein Gewicht $F = 500$ g angehängt wurde, worauf im Laufe von 14 Tagen Beobachtungen angestellt wurden. Die letzten fünf Tage, als der stationäre Zustand sich einzustellen begann, blieb die Temperatur beständig genug, indem sie nur zwischen 13,0 bis 13,4° schwankte. Der Verlauf der Abhängigkeit des Torsionswinkels φ von der Zeit t war der allergewöhnlichste. Zunächst war die Änderungsgeschwindigkeit von φ groß, sodann nahm sie allmählich ab. Wenn wir die Daten der letzten fünf Tage nehmen, so erhalten wir nach Gleichung (4)

$$\eta = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-1}. \qquad (12)$$

Wenn wir die Beobachtungen fortgesetzt hätten, so könnte die Geschwindigkeit bis Null fallen und η wäre dann bis ∞ gewachsen.

Diese vorläufigen Versuche lehrten uns, daß das Hauptziel unserer Arbeit — das Studium der Beziehung zwischen der Kraft F und der Winkelgeschwindigkeit ω des stationären Zustandes — außerordentlich lange dauernde Versuche fordern werde und daß die Ergebnisse derselben sich infolge der Temperaturveränderlichkeit und anderer Bedingungen untereinander als inkommensurabel erweisen können. Um nun eine bequemere Untersuchungsmethode auszuarbeiten und Direktiven für die weiteren Forschungen zu erhalten, untersuchten wir zunächst die Frage nach der Geschwindigkeit, mit welcher der stationäre Zustand bei verschiedenen Torsionsmomenten erreicht werden kann. Zu diesem Zwecke stellten wir Versuche an, bei welchen $F = 1000$, 1200 und 1500 g und $t = 12{,}3^0$ war.

Schon gleich die Versuche mit $F = 1000$ g zeigten uns, daß bei dieser Kraft die Torsion des Bleies anders verläuft als bei 500 g. Im letzteren Falle wies die Skale im Laufe von zehn Tagen nur eine Verschiebung um 2 cm auf, während bei 1000 g das Blei sofort so rasch zu fließen begann, daß die Beobachtung in der üblichen Weise unmöglich wurde; wir mußten statt der Zählung an der Skale unsere Beobachtungen mit dem Sekundenzeiger des Chronometers ausführen, indem wir die Zeitintervalle T sec notierten, in deren Verlauf die Skale sich um 1,0 cm verschob.

Fig. 3 stellt die Ergebnisse der Beobachtungen mit Belastung von 1000, 1200 und 1500 g dar. Hier sind auf der Abszissenachse die Zeit vom Moment des Kraftangriffs (in Minuten) und auf der Ordinatenachse die Intervalle der T sec aufgetragen. Aus Fig. 3 ist zu ersehen, daß bei $F = 1500$ g der stationäre Zustand sich ungefähr 30 Minuten nach dem Kraftangriff einstellte; es war zweifellos, daß das Blei mit kontinuierlicher Geschwindigkeit fließt und man von der inneren Reibung in ihm sprechen konnte. Wenn wir annehmen, daß im Mittel $T = 5{,}0$ sec war, so erhalten wir nach Formel (5)

$$\eta = 4{,}5 \cdot 10^{12} \frac{\text{g}}{\text{cm sec}} \quad \text{bei } t = 12{,}3^0. \tag{13}$$

Bei diesen Versuchen wurde die Probe Nr. 2 einer solchen Torsion unterworfen, daß die eine Grundfläche eine volle Umdrehung im Vergleich zur anderen durchmachte; die glänzende Mantelfläche der Probe war matt geworden.

Indem wir die Werte von (13) und (12) verglichen, überzeugten wir uns schon bei diesen Versuchen, daß die Formeln (2) bis (5) für die

Bestimmung von η nicht anwendbar sind, da man Werte erhält, welche von der Stärke der Torsion abhängen.

§ 4. Übersicht über die Ergebnisse. Wir stellten Versuche an 30 Proben an. Zunächst stellten wir fest, daß das Verhalten der Probe bei der Torsion von ihrer physikalischen Struktur abhänge.

Wenn im Innern der Probe Hohlräume waren, so zeigte sich das sofort, da die Stelle, wo sich ein Hohlraum befand, sich schneller verdrehte; es bildete sich eine Falte und die der Achse parallele Gerade,

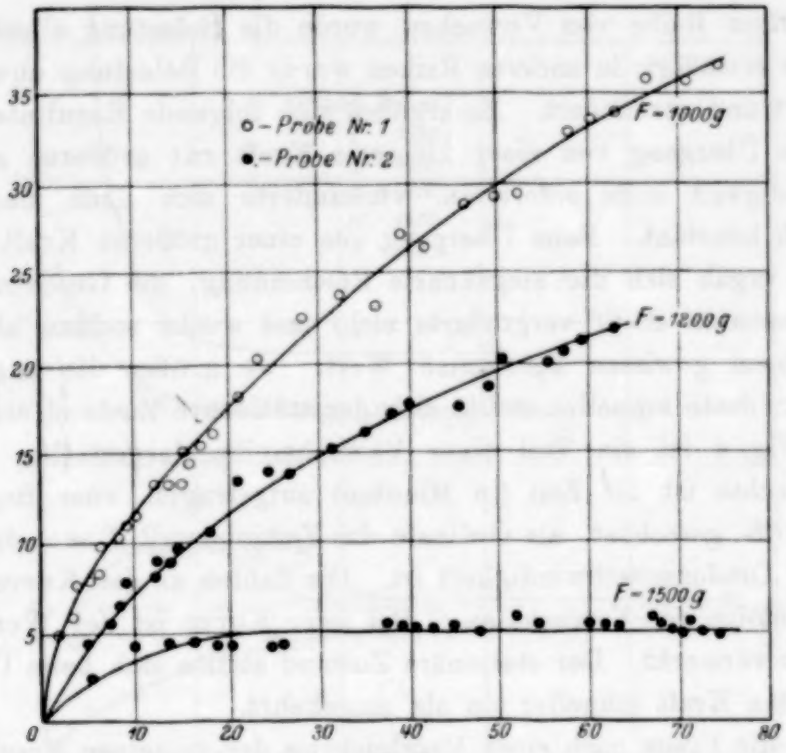


Fig. 3.

die sich gut bemerkbar machte, da die Form zusammenlegbar war, zeigte eine scharfe Krümmung. Die Änderung ihrer Form diente uns als Kriterium, ob die Probe homogen war oder nicht, und danach urteilten wir, um wieviel sich die eine Grundfläche bezüglich der anderen verdreht hatte. Wir bearbeiteten nur die Beobachtungen, welche an homogenen Proben gemacht waren. Die Mehrzahl der Proben zeigte fas tidentische Eigenschaften, einige wiesen jedoch sehr starke Abweichungen auf.

Die Beobachtungen bei einer gegebenen Belastung stellten wir ein, sobald es klar wurde, daß die Geschwindigkeit konstant sei; danach gingen wir zur Anwendung der nächststärkeren Belastung über.

Um das anfangs gesteckte Ziel zu erreichen, mußten wir auf folgende Fragen Antworten erhalten:

1. In welcher Reihenfolge muß die Änderung der Kraft F ausgeführt werden?

2. Werden die stationären Geschwindigkeiten bei gegebener Kraft F die gleichen Werte haben beim Übergang von der kleinen Kraft zur größeren, und umgekehrt?

3. In welchen von den beiden Fällen wird sich der stationäre Zustand schneller einstellen?

In einer Reihe von Versuchen wurde die Belastung allmählich erhöht oder ermäßigt; in anderen Reihen wurde die Belastung abwechselnd vergrößert und vermindert. Es ergaben sich folgende Resultate:

Beim Übergang von einer kleineren Kraft zur größeren nahm die Geschwindigkeit stets sofort zu, verminderte sich dann und wurde schließlich konstant. Beim Übergang von einer größeren Kraft zu einer kleineren ergab sich die umgekehrte Erscheinung: die Geschwindigkeit nahm momentan ab (T vergrößerte sich) und wuchs sodann allmählich bis zu einem gewissen konstanten Wert. Je größer die angewandte Kraft war, desto schneller stellte sich der stationäre Zustand ein.

In Fig. 4 ist ein Teil einer Versuchsreihe dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Zeit (in Minuten) aufgetragen, vom Beginn des Kraftangriffs gerechnet, als Ordinate das Zeitintervall T sec, das umgekehrt zur Torsionsgeschwindigkeit ist. Die Zahlen an den Kurven zeigen die Reihenfolge der Versuche an. Bei jeder Kurve ist der Wert von F in Gramm vermerkt. Der stationäre Zustand stellte sich beim Übergang zur größeren Kraft schneller ein als umgekehrt.

Was die Frage nach einer Vergleichung der einzelnen Resultate bei verschiedenem F betrifft, so konnte man annehmen, daß die Eigenschaften der Probe von der erlittenen Deformation und von den auf die Probe einwirkenden Kräften abhingen.

Nehmen wir an, daß bei einer Kraft F_1 der stationäre Zustand erreicht wurde (Zeitintervall T_1'); sodann wurde die Probe der Einwirkung der Kräfte F_2, F_3 ... usw. unterworfen, wobei jede Kraft so lange in Wirkung blieb, bis der stationäre Zustand jedesmal wieder erreicht war; schließlich wird wiederum die erste Kraft F_1 (Zeitintervall T_1'') angewandt. Wird nun $T_1'' = T_1'$ sein? Wenn das der Fall sein sollte, so kann gerechnet werden, daß bei gegebener Kraft F die Torsionsgeschwindigkeit von der Deformation, welche die Probe durchgemacht hat, nicht abhängen wird, und die einzelnen Resultate der verschiedenen F können

dann miteinander verglichen werden. Wenn sich jedoch zeigt, daß T_1'' nicht $= T_1'$ ist, so muß folgerichtig zur Wahl einer ganz bestimmten Ordnung für die Änderung von F geschritten werden.

Die Versuche zeigten, daß die Intervalle T in den meisten Fällen übereinstimmen und nur zuweilen ein wenig differieren. Folglich können die einzelnen Resultate bei verschiedenen F miteinander verglichen werden.

So wurde z. B. die Probe Nr. 8 einer Torsion bei $F = 2000$ g im Laufe von 29 Minuten unterzogen, wobei in den letzten 7 Minuten sich

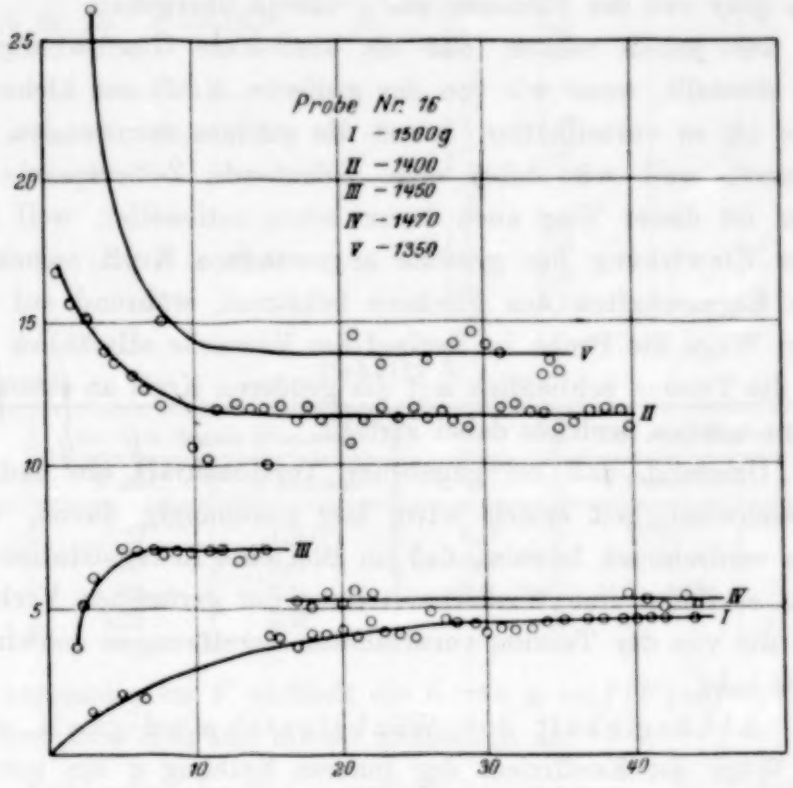


Fig. 4.

die konstante Geschwindigkeit $T = 2{,}0$ sec einstellte, sodann wirkte auf dieselbe Probe im Laufe von 142 Minuten die Belastung $F = 1800$ g, schließlich wurden wiederum 200 g hinzugefügt und nach 3 Minuten stellte sich der stationäre Zustand mit dem ersten Werte für $T = 2{,}0$ sec ein. Tabelle 1 gibt die Resultate des Versuches an Probe Nr. 14.

Tabelle 1. Probe Nr. 14. $t = 12{,}5^0$.

Belastung F (in g)	1400	1300	1200	1250	1400
Dauer der Einwirkung der Kraft F (in Minuten)	31	36	32	20	—
Intervall T (in Sekunden)	2,0	6,0	17,5	10,5	2,0

Die letzte Belastung $F = 1400$ wirkte nur einige Minuten, worauf die Probe zerfiel. Die Geschwindigkeiten bei 1400 g vor dem Versuch und nach dem Versuch waren einander gleich.

Somit ergibt sich aus den Versuchen, daß erstens es gleichgültig sei, ob wir die Kraft F vergrößern oder verkleinern, wenn wir die Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit von der Kraft feststellen wollen; und daß zweitens die Geschwindigkeit der stationären Torsion bei gegebener Kraft F nicht davon abhängig ist, ob wir von der größeren Kraft zur kleineren oder von der kleineren zur größeren übergehen.

Da wir jedoch wissen, daß die stationäre Geschwindigkeit sich schneller einstellt, wenn wir von der größeren Kraft zur kleineren übergehen, so ist es vorteilhafter, zuerst die größere anzuwenden und dann die kleinere, weil wir dabei eine bedeutende Zeitersparnis erzielen. Außerdem ist dieser Weg auch darum schon rationeller, weil die Probe unter der Einwirkung der größten angewandten Kraft sofort jene bestimmten Eigenschaften des Fließens bekommt, während auf dem umgekehrten Wege die Probe im Verlauf der Versuche allmählich erschlafft und wir die Torsion schließlich mit der größeren Kraft an einem Material vornehmen müssen, welches dabei zerfällt.

Der Umstand, daß bei gegebener Torsionskraft ein und dieselbe Winkelgeschwindigkeit erzielt wird, fast unabhängig davon, wie stark die Probe verdreht ist, beweist, daß im Blei eine Rekonstitution vor sich geht, d. h. es findet eine Wiederherstellung der gerissenen Verbindungen statt und die von der Torsion verursachten Zerstörungen schwinden, wie es scheint, bald.

§ 5. Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit von der Kraft. Wäre der Koeffizient der inneren Reibung η ein von der angewandten Kraft unabhängiger konstanter Wert, so müßte nach der Formel (2) die Winkelgeschwindigkeit proportional der Kraft F sein. Eine solche einfache Abhängigkeit existiert jedoch, wie die Versuche gelehrt haben, nicht; die Winkelgeschwindigkeit wächst rascher als F. Besonders stark wächst ω, wenn sich F einem bestimmten Grenzwert F_0 nähert. Offenbar hat die Kurve $\omega = f(F)$ eine Asymptote $F = F_0$.

In Tabelle 2 führen wir als Beispiel die Resultate für drei Proben an, wobei ω in Rad./sec und F in kg ausgedrückt sind.

Interessante Resultate erhielten wir mit der Probe Nr. 27; sie sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Torsion dauerte ununterbrochen etwa acht Stunden; die Temperatur schwankte zwischen 13,5 und 13,8°. Als die Belastung $F = 1{,}4$ kg betrug, begann die Probe auf einmal zu fließen.

Nach 25 Minuten schwächte sich die Torsionsgeschwindigkeit bis zum Minimum ab und begann dann wieder langsam und stetig zu wachsen. Wir warteten das Eintreten des stationären Zustandes nicht ab; in anderen Fällen mit anderen Belastungen wurde es erreicht.

Tabelle 2.

	F	$\omega\,10^4$
Probe Nr. 12. $t^0 = 12{,}9^0$	1,2	2,2
	1,4	11,4
	1,6	42,0
Probe Nr. 19. $t^0 = 12{,}6^0$	1,3	3,7
	1,4	12
	1,5	28
	1,55	43
Probe Nr. 14. $t^0 = 12{,}6^0$	1,4	15
	1,3	5,1
	1,2	1,7
	1,25	2,9

Tabelle 3.

F in kg	Zeit vom Beginn (Minuten)		F kg	Zeit vom Beginn (Minuten)	
	T sec	ω Rad./sec		T sec	ω Rad./sec
1,4	0	1,5 (?)	1,0	204	14,0
1,3	68	2,0	0,9	334	45
1,2	95	3,0	0,8	412—483	170
1,1	123	5,5			

Bei vermindertem F verläuft die Kurve $\omega = f(F)$ asymptotisch zur Achse F und ihre Neigung nimmt allmählich ab.

§ 6. Zahlenwerte für η und Folgerungen. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse unserer Versuche zusammengefaßt; Aufnahme fanden nur diejenigen Ergebnisse, welche den stationären Zuständen entsprechen. Nur für Probe Nr. 1 ist der Wert von η bei $F = 0{,}5$ kg angeführt, welcher nicht als für den stationären Zustand charakteristisch angesehen werden kann, obwohl die Torsion 14 Tage dauerte. Die Werte für F wurden in der Reihenfolge aufgeschrieben, in der sie angewandt wurden. Für einige Proben (Nr. 8, 12 und 19) wurde die Belastung von Fall zu Fall vergrößert, für andere (Nr. 27) vermindert und für die dritten (Nr. 16, 9 und 14) abwechselnd vergrößert und vermindert. Bei einigen Proben sind die Werte für η nur in einem Belastungsfall angeführt, da bei den anderen Belastungen der stationäre Zustand nicht erreicht war

Tabelle 4.

Nummer der Probe	F in g	T in sec	FT	$b = \frac{\Delta(FT)}{\Delta T}$	$\eta \frac{g}{cm\ sec}$	t^0
14	1400	2,0	2 800	1250	$6{,}7 \cdot 10^{11}$	12,6
	1300	6,0	7 800	1150	$1{,}9 \cdot 10^{12}$	12,6
	1200	17,5	21 000	1130	$5{,}0 \cdot 10^{12}$	12,5
	1250	10,5	13 100		$3{,}7 \cdot 10^{12}$	12,5
19	1300	8,2	10 700	1260	$2{,}6 \cdot 10^{12}$	12,5
	1400	2,5	3 500	1320	$8{,}4 \cdot 10^{11}$	12,6
	1500	1,1	1 650	1410	$4{,}0 \cdot 10^{11}$	12,6
	1550	0,7	1 080		$2{,}2 \cdot 10^{11}$	12,6
16	1500	4,5	6 750	1340	$1{,}6 \cdot 10^{12}$	12,6
	1400	11,5	16 100	1330	$3{,}9 \cdot 10^{12}$	12,5
	1450	6,7	9 720	1380	$2{,}3 \cdot 10^{12}$	12,6
	1470	5,3	7 780		$1{,}9 \cdot 10^{12}$	12,6
9	1400	3,0	4 200	1300	$1{,}9 \cdot 10^{12}$	12,9
	1450	2,0	2 900	1270	$9{,}9 \cdot 10^{11}$	12,9
	1350	4,5	6 070		$2{,}5 \cdot 10^{10}$	12,9
12	1200	13,5	16 200	1150	$3{,}9 \cdot 10^{12}$	12,9
	1400	2,9	4 060	1390	$9{,}9 \cdot 10^{11}$	12,9
	1600	0,065	103		$2{,}5 \cdot 10^{10}$	12,9
27	1400	1,5 (?)	2 100	1000	$5{,}0 \cdot 10^{11}$	13,5
	1300	2,0	2 600	1000	$6{,}3 \cdot 10^{11}$	13,4
	1200	3,0	3 600	980	$8{,}6 \cdot 10^{11}$	13,4
	1100	5,5	6 050	940	$1{,}5 \cdot 10^{12}$	13,4
	1000	14,0	14 000	850	$3{,}4 \cdot 10^{12}$	13,7
	900	45,0	40 500	760	$9{,}7 \cdot 10^{12}$	13,8
	800	170	136 000		$3{,}3 \cdot 10^{13}$	13,6
8	1800	24,0	43 200	1780	$1{,}0 \cdot 10^{12}$	13,3
	2000	2,0	4 000		$9{,}6 \cdot 10^{11}$	13,3
1	500	$4{,}3 \cdot 10^5$	$2{,}15 \cdot 10^8$	—	$5{,}0 \cdot 10^{16}$	13,2
4	1500	5,0	7 500	—	$4{,}5 \cdot 10^{12}$	12,3
24	1700	18,0	30 600	—	$7{,}3 \cdot 10^{12}$	—
6	1600	0,073	117	—	$2{,}8 \cdot 10^{10}$	13,4
18	1700	0,012	22	—	$5{,}1 \cdot 10^9$	—

oder keine Beobachtungen stattgefunden hatten. Ferner sind die Werte der Produkte FT und die Werte $b = \frac{\Delta(FT)}{\Delta T}$ aufgeführt. Wenn die Formel (11) gültig wäre, so wären die b-Werte konstant; tatsächlich ist jedoch b nicht konstant, sondern wächst bei wachsendem F. Alle Berechnungen für η sind nach Formel (5) ausgeführt. Bei den Proben Nr. 6, 12 und 18 sind die Beobachtungen mit großen Winkelgeschwindigkeiten angestellt. In diesen Versuchen wurde das Zeitintervall angegeben, in

welchem die ganze Skale (62 cm) oder der größte Teil derselben (40 cm) den Faden des Ableserohrs passiert hatte, worauf die Berechnung auf 1 cm vorgenommen wurde.

Wir ersehen aus der Tabelle 4, daß η für Blei keine konstante Größe ist; sein Zahlenwert hängt von der Winkelgeschwindigkeit der Drehung ab. Die Werte η für verschiedene Proben bei ein und derselben Kraft F zeigen nicht nur die gleiche Anordnung, sondern auch ihre Zahlenwerte stehen nahe beieinander. Das findet z. B. für die Proben Nr. 12, 19 und 9 bei $F = 1{,}4$ kg statt. Die meisten Werte für η sind von der Ordnung 10^{11} bis 10^{12}. Das findet seine Erklärung nur darin, daß bei

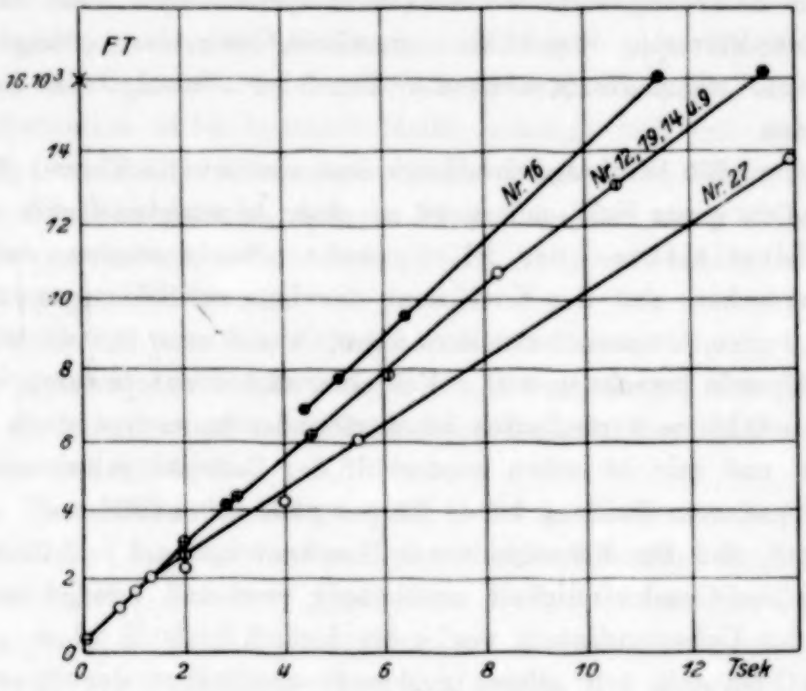


Fig. 5.

diesem η-Werte die Beobachtung am bequemsten ist, weil sich der stationäre Zustand ziemlich geschwind einstellt. Bei kleinen Belastungen müßte man den stationären Zustand tagelang abwarten, und bei größeren F würde die Rotation so rasch verlaufen, daß die Beobachtungen erschwert wären. Im allgemeinen schwanken die Werte für η zwischen 10^9 und 10^{16}.

In Fig. 5 sind die Abhängigkeitsbeziehungen zwischen $\eta = aFT$ und T für einige Proben dargestellt. Alle Punkte für die Proben Nr. 12, 19, 14 und 9 liegen gut auf einer Linie. Bei der Annäherung von T an Null strebt der η-Wert auch der Null zu und nicht einer beständigen Größe, wie das die Formel (11) fordert.

Somit haben die Versuche ergeben:

1. Es besteht keine direkte Proportionalität zwischen dem Torsionsmoment und der Winkelgeschwindigkeit.

2. Wenn man annimmt, daß η konstant ist, so drückt sich die Abhängigkeit zwischen der Winkelgeschwindigkeit ω und der Kraft F in einer Kurve aus, welche sich asymptotisch einer gewissen Geraden $F = F_0$ nähert.

3. Wenn die Berechnung nach Formel (2) vorgenommen wird, so wird η eine vollständig unbestimmte Größe, die sich in ungemein weiten Grenzen verändert.

4. Die Schwedoffsche Formel (8) entspricht auch nicht den Ergebnissen der Versuche, obwohl sie in gewissen Grenzen von φ' angewandt werden kann, wenn die Kurven der Fig. 5 sich wenig von Geraden unterscheiden.

5. Bei großen Winkelgeschwindigkeiten verliert die Formel (8) ihre Bedeutung, da η zur Null und nicht zu einer konstanten Größe strebt.

§ 7. Elastizitäts- oder Fließgrenze. Somit erkennen wir aus unseren Versuchen, daß der Koeffizient der inneren Reibung η sich in ungemein weiten Grenzen verändern kann, wenn man ihn mittels der üblichen Formeln berechnen will. Mit einer Größe zu operieren, die im Bereich von 0 bis ∞ veränderlich ist, dürfte aber kaum irgend ein Interesse bieten, und mir ist schon wiederholt der Gedanke gekommen, den Begriff der inneren Reibung fester Körper ganz zu annullieren. Allein der Umstand, daß für Flüssigkeiten η konstant ist und praktisch vom Gradienten der Geschwindigkeit unabhängig erscheint, zwingt uns, die Ursachen der Unbeständigkeit von η für feste Körper in einer ganzen Reihe von Faktoren, vor allem in den Erscheinungen der Elastizität zu suchen.

Wenn wir in Formeln zur Berechnung von η den Begriff der sogenannten „scheinbaren Elastizitätsgrenze“ oder der „Fließgrenze“ einführen, d. i. diejenige Beanspruchung (oder Spannung), bei welcher der Stoff zu „fließen“ beginnt, und diese „Fließgrenze“ als für das genannte Material konstante Größe betrachten, welche nur vom Stoffe und seiner Bearbeitung abhängt, so werden wir auf Widersprüche stoßen. Wenn die Fließgrenze eingeführt ist und $\eta = \text{const}$ gilt, so erhalten wir nämlich verschiedene Werte dieser Grenze bei verschiedenen Geschwindigkeitsgradienten. Es zeigt sich, daß der Wert der Fließgrenze bei größeren Gradienten größer ist als die Spannung, welche das Fließen des Materials bei kleinen Gradienten hervorruft, d. h. daß bei kleinen Geschwindig-

keiten das Fließen unterhalb der Fließgrenze beginnt, welche derjenigen der größeren Geschwindigkeit entspricht. Ferner behaupte ich, daß man sich von der Vorstellung einer konstanten Fließgrenze lossagen und sie als vom Geschwindigkeitsgradienten des in der Deformation begriffenen Stoffes abhängig annehmen muß. Nur unter dieser Voraussetzung kann η als konstante Größe angesehen werden.

Die Frage, ob die Fließgrenze als konstante Größe angesehen werden könne, muß verneint werden, und zwar aus folgenden Gründen.

Unter dem Begriff einer Spannung oder Beanspruchung wird in einem Körper eine Deformation hervorgerufen, welche im allgemeinen Falle aus zwei einzelnen Deformationen zusammengesetzt ist: einer vorübergehenden und einer bleibenden. Es gibt eine Erscheinung des Fließens des Materials, welche darin besteht, daß bei der Beanspruchung die Deformation nicht konstant bleibt, sondern sich mit der Zeit vergrößert. Schließlich kennen wir die Erscheinung der Verfestigung eines Stoffes, die darin besteht, daß ein Körper, welcher einer bleibenden Deformation unterzogen war, fester wird und nur bei höheren Beanspruchungen zu fließen beginnt.

Die Fließgrenze, d. h. diejenige minimale Beanspruchung, bei welcher die Deformation nicht konstant bleiben kann, sondern mit der Zeit zunimmt, kann keinen ganz bestimmten beständigen Wert haben, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Was heißt: die Deformation bleibt im Laufe der Zeit konstant? Das heißt, daß die angewandte Methode keine Zunahme der Deformation festgestellt hat. Bei einer bestimmten Methode kann die Deformation tatsächlich im Verlauf einer langen Zeit konstant erscheinen, bei einer anderen genaueren Methode kann sich zeigen, daß dieselbe Deformation mit der Zeit wächst. Je genauer die Beobachtung ist, desto niedriger ist die Fließgrenze. Folglich hängt die Fließgrenze in erster Linie von der Methode der Beobachtung ab, und darin ist die erste Unbestimmtheit enthalten.

2. Die Fließgrenze hängt von dem Zeitintervall ab, in welchem die Beobachtung angestellt wird. Wenn die Deformation langsam zunimmt, so können wir das bei einer gegebenen Methode im Laufe z. B. einer Minute gar nicht bemerken, nach einer Stunde dagegen wird die Vergrößerung ganz deutlich. Es kann nun aber vorkommen, daß bei einer bestimmten Beanspruchung die Deformation so langsam zunimmt, daß Monate oder vielleicht auch Jahre notwendig sind, um diese Veränderung festzustellen. Dieser Umstand ist die zweite Ursache der Unbestimmtheit.

3. Wenn wir nun eine ganz bestimmte Methode auswählen und eine ganz bestimmte Zeitdauer der Beobachtung festsetzen, so müßten wir doch augenscheinlich einen gewissen, durchaus relativen Wert für die Fließgrenze K_0 erhalten, welcher für absolut gleiche Proben konstant sein müßte. Dem ist jedoch gar nicht so. Nehmen wir an, daß wir in einem Falle die Beobachtung bei allmählich wachsender Beanspruchung K, im anderen Falle, unter absolut identischen Bedingungen, bei allmählich fallender Spannung vornehmen, so werden wir keineswegs die gleichen Werte erhalten. Bei der zweiten Probe wird der Wert K_0 größer sein. als bei der ersten, weil infolge des Fließens in der Probe eine Verfestigung stattfinden muß und die Fließgrenze steigen wird. In der ersten Probe wird kein Fließen stattfinden, das Material bleibt unverfestigt. Darin liegt die dritte Ursache der Unbestimmtheit.

4. Die Struktur eines polykristallinischen Körpers bleibt im Laufe der Zeit nicht unverändert; im Körper wachsen die größeren Kristalliten auf Kosten der kleineren. Die Geschwindigkeit des Wachsens der Kristalliten hat die allergrößte Bedeutung für eine gewisse, dem Körper zugedachte Deformation. Von der Struktur des Körpers hängen seine plastischen Eigenschaften ab. Wenn wir also eine Probe zwecks Feststellung ihrer Fließgrenze genügend lange Zeit der Beobachtung unterziehen, so kommt noch ein neues Moment der Unbestimmtheit hinzu. Bei jeder neuen Beanspruchung von K haben wir es sozusagen mit einer neuen Probe zu tun.

Auf diese Weise gelangen wir nach Untersuchung der Ursachen, welche den Wert der Plastizitätsgrenze beeinflussen, zu der höchst betrübenden Schlußfolgerung, daß es ganz hoffnungslos sei, einen bestimmten, genauen Wert K_0 für eine gegebene Probe zu erhalten.

§ 8. Fließgrenze und innere Reibung. Ich mache folgende prinzipielle Voraussetzung: Gegeben ist ein Körper, welcher von der Spannung K_1 beansprucht wird; der Körper beginnt mit einer gewissen Schnelligkeit unter der Einwirkung der Differenz $K_1 - K_0'$ (worin K_0' die Fließgrenze ist) zu fließen. Wenn der Körper von einer Spannung $K_2 < K_1$ beansprucht würde, so würde er langsamer fließen unter der Einwirkung der Differenz $K_2 - K_0''$, worin K_0'' auch die Fließgrenze bedeutet; sie ist jedoch geringer als K_0'. Die Fließgrenze hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Deformation wächst. Eine solche Annahme ist nichts weniger als willkürlich, alltägliche Tatsachen sprechen für ihre Richtigkeit.

Wenn wir die Spannung allmählich vergrößern und dabei die Deformation beobachten, so wird sich zeigen, daß die Elastizitätsgrenze von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die Beanspruchung wächst. Je größer die Geschwindigkeit, desto höher setzen die Abweichungen, z. B. von dem Hookeschen Gesetz, ein. Die Erhöhung der Elastizitätsgrenze ist besonders deutlich bei dynamischem Druck oder Schlag. Die bleibende Deformation nach dem Schlag verlangt eine etwa doppelt so große Anstrengung, als beim statischen Druck. Pech verhält sich bei schnellen Deformationen wie ein elastischer, zerbrechlicher Körper, bei langsamen Deformationen wie eine Flüssigkeit, mit einer Elastizitätsgrenze, die sich nur sehr wenig von Null unterscheidet.

Wenn wir in die Formel zur Berechnung des Koeffizienten der inneren Reibung η die Fließgrenze einführen und ihn als variabel für verschiedene Geschwindigkeitsgradienten des Fließens ansehen, so werden die Mißverständnisse schwinden und wir können von einem Koeffizienten η als konstante Größe reden.

Schreiben wir die Formel (2) wie folgt:

$$\eta = \frac{5\,L\,g\,d}{\pi R^4}\,\frac{F - F_0}{\omega}, \tag{14}$$

und nehmen wir an, daß η konstant und nicht von ω abhängig ist, daß die Kraft F_0, die der Fließgrenze entspricht, eine Funktion von ω sei. Bei dieser Fassung der Formel (14) wird nicht die Änderung von η durch Änderung von ω, sondern die Änderung von F_0 durch die Änderung ω erklärt. Aus der Formel η mit konstantem η folgt, daß mit der Zunahme der äußeren Kraft F auch die Winkelgeschwindigkeit ω wächst, und gleichzeitig auch die Fließgrenze F_0, daß jedoch F_0 sich nicht proportional mit F vergrößert, sondern langsamer, und die Differenz $F - F_0$, trotz des wachsenden F_0, beständig größer wird. Somit vergrößert sich ω die ganze Zeit proportional der Differenz $F - F_0$.

Wir geben der Formel (5) eine andere Fassung und schreiben sie

$$\eta = \alpha\,(F - F_0)\,T. \tag{15}$$

Wenn den Werten der äußeren Kraft F, die gleich F_1 und F_2 sind, die Intervalle T_1 und T_2 entsprechen, so können wir, wenn $\eta = \text{const}$ angenommen wird, annähernd schreiben:

$$(F_1 - F_0)\,T_1 = (F_2 - F_0)\,T_2, \tag{16}$$

worin der Wert F_0 sich auf die Winkelgeschwindigkeit bezieht, welche durch den Wert $\frac{T_1 + T_2}{2}$ gekennzeichnet wird.

Fig. 6 stellt die Ergebnisse der Berechnung von F_0 für die Probe Nr. 14 dar. Auf der Abszissenachse sind die T-Werte aufgetragen, auf der Ordinatenachse die der Werte für F_0. Wir erkennen, daß F_0 sich gleichmäßig vermindert, während T steigt. F_0 vermindert sich also bei wachsender Winkelgeschwindigkeit ω. Ebensolche gleichmäßige Kurven erhalten wir auch für die anderen Proben.

Dieses Verfahren kann jedoch nicht die richtigen Werte F_0 für jede T geben, weil wir die Formel (16) durch eine Reihe von Gleichungen folgender Art ersetzen müssen:

$$(F_1 - F_0')\,T_1 = (F_2 - F_0'')\,T_2 \qquad (17)$$

und daraus die Werte für F_0', F_0'' usw. bestimmen müssen. Einfacher ist indessen folgender Weg. Da wir den angenäherten Wert F_0^n für die geringste Kraft F_n kennen, so setzen wir ihn in die Formel (17) ein und berechnen F_0^{n-1} für F_{n-1} usw. Wenn sich zeigt, daß F_0 gleichmäßig wächst, wenn T abnimmt, so kann angenommen werden, daß F_0^n richtig gewählt ist; wenn sich jedoch zeigt, daß bei dem gegebenen Werte F_0^n F_0 zuerst wächst und dann wieder sinkt, so ist dieser Wert unrichtig und es muß ein anderer gesucht werden.

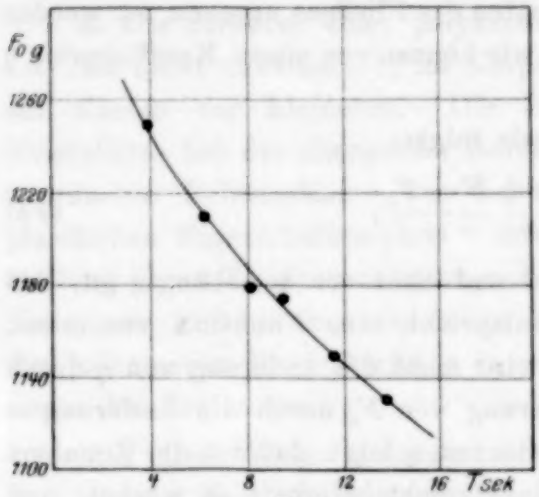


Fig 6.

In Tabelle 5 sind für die Probe Nr. 14 die Werte F_0 für verschiedene T bei zwei Werten von F_0 für $F = 1200$ g oder für $T = 17{,}5$ sec zusammengestellt.

Tabelle 5.

Kraft F in g	1400	1300	1250	1200
T sec	2,0	6,0	10,5	17,5
F_0 g	1225	1242	1217	1180
	1313	1271	1233	1190

Wir ersehen daraus, daß bei $F = 1200$ g der Wert F_0 annähernd 1190 g betragen muß. Wenn wir diesen Wert zulassen, so wird

$$(F - T_0)\,T = 175 \quad \text{und} \quad \eta = 4{,}2 \cdot 10^1\ \text{cm}^{-1}\,\text{g sec}^{-1}.$$

Analog erhalten wir für die Probe Nr. 27 die Tabelle 6.

Tabelle 6.

F in g . .	1400	1300	1200	1100	1000	900	800
T sec . .	1,5	2,0	3,0	5,5	14,0	45	170
F_0 g . .	1287	1215	1143	1069	988	896	799

Für diese Probe ist $(F - F_0)\,T = 170$ und $\eta = 4{,}1 \cdot 10^{10}$.

Ohne den genauen Zahlenwert η zu verbürgen, kann man indessen sagen, daß η von der Ordnung $\eta = 10^{10}$ sei. Das ist bereits eine ganz bestimmte Größe, welche in die Berechnungen eingeführt werden kann.

Wenn man zuläßt, daß der eben dargelegte Standpunkt richtig sei, so muß zur Untersuchung der inneren Reibung fester Körper ein anderer Weg eingeschlagen werden als bisher. Da das Hauptgewicht nunmehr auf die Elastizitätsgrenze verlegt wird, so müssen die Versuche derartig angestellt werden, daß es möglich wäre, neben der Bestimmung von η gleichzeitig auch die Fließgrenze zu ermitteln.

Bei der Beanspruchung eines Körpers durch ein konstantes Torsionsmoment oder eine dauernde Schubkraft wird die Deformation bei allmählich abnehmender Geschwindigkeit wachsen. Dies kann man entweder der allmählichen Vergrößerung von η oder der wachsenden Fließgrenze zuschreiben. Wenn $\eta = \text{const}$ angenommen wird, so muß die Geschwindigkeitsabnahme der wachsenden Fließgrenze auf Rechnung gesetzt werden. Eine solche Annahme ist wahrscheinlicher, da wir erfahrungsgemäß wissen, daß bei mechanischen Einwirkungen, welche nicht zerstörend sind, die Fließgrenze steigt. Es zeigt sich, daß bereits eine unbedeutende Erhöhung der Fließgrenze genügt, um auf die Geschwindigkeit, mit welcher die Deformation wächst, bedeutend einzuwirken. Als Beispiel kann die Beobachtung in Fig. 3 dienen. Nehmen wir an, daß $\eta = 4{,}1 \cdot 10^{10}$ sec und berechnen wir für verschiedene Momente t vom Beginn des Kraftangriffs der Kraft $F = 1000$ g an die Werte der Fließgrenze F_0, so erhalten wir die Tabelle 7.

Tabelle 7.

t (Minuten)	10	20	30	40	50	60	70
T sec . .	12	17,5	22	26	30	33,5	36,5
F_0 g . .	985,8	990,3	992,2	993,5	994,3	994,9	995,3

Wir ersehen aus dieser Tabelle, daß eine Erhöhung der Fließgrenze um 1 % eine Verminderung der Winkelgeschwindigkeit der Torsion um das Dreifache hervorruft.

§ 9. Erhöhung der Fließgrenze. Wenn angenommen wird, daß die Verringerung der Geschwindigkeit des Fließens des Bleies infolge der wachsenden Fließgrenze erfolgt, so erscheint es interessant, durch den Versuch festzustellen, bis zu welchen Grenzen diese Erhöhung der Fließgrenze gehen kann. Die weiter unten beschriebenen Versuche hatten den Zweck, das Blei im Wege der allmählichen Vergrößerung der Spannung zu verfestigen und zu zeigen, daß seine Fließgrenze in sehr weitem Umfange verändert werden kann.

Die Fließgrenze bei Torsion, welche sich in einer Schub- oder Scherspannung K_0 äußert, wird nach der Formel berechnet

$$K_0 = \frac{2 F_0 d}{\pi R^3}, \tag{18}$$

worin F_0 die Kraft bedeutet, bei welcher die Torsion beginnt, d ihren Hebel und R den Radius der zylindrischen Probe.

Bei unseren Versuchen begann die Probe Nr. 1 bei $F_0 = 500\,\mathrm{g}$ zu fließen; für sie war also

$$K_0 = \frac{2 \cdot 0{,}5 \cdot 42{,}5}{\pi (3{,}15)^3} = 0{,}43 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mm}^2}. \tag{19}$$

Bei größeren Geschwindigkeiten der Torsion ging die Kraft F_0, welche der Fließgrenze entsprach, bis 1,3 kg (siehe Tabelle 5 und 6) und folglich war

$$K = 1{,}1 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mm}^2}. \tag{20}$$

Nimmt man eine nichtverfestigte Probe und bearbeitet sie derart, daß die Schicht der Oberfläche, die sich beim Gießen der Probe in der Form gebildet hat, entfernt wird, so kann man annehmen, daß die Fließgrenze niedriger sein wird als (19), besonders bei kleinen Fließgeschwindigkeiten. Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an Blei zur Feststellung der niedrigsten Fließgrenze und zur Erhöhung dieser Grenze im Wege der allmählichen Vergrößerung der Schubkraft an. Bei kleinen Fließgeschwindigkeiten kann aber die äußere Reibung eine wesentliche Rolle spielen und es ist durchaus geboten, diese Reibung vollkommen zu verhindern. Ich erreichte das folgendermaßen.

Aus einem massiven Stück Blei wurde eine Probe (Fig. 7) geschnitten, die aus zwei rechtwinkligen Parallelepipeden A_1 und A_2 bestand, welche mit einem mittleren Parallelepipedon B durch zwei rechtwinklige Einsätze C_1 und C_2 ($11{,}1 \cdot 6{,}0 \cdot 5{,}3\,\mathrm{mm}^3$) verbunden waren. Dies Modell wurde auf die obere Grundfläche eines massiven Doppel-T-Eisenbalkens aufgestellt; auf die obere Kante des mittleren Parallelepipedons B wurde ein metal-

lischer Bolzen D mit Vorrichtung zum Anhängen der Gewichte aufgelegt. Um die Geschwindigkeit der Senkung von C zu messen, wurde ein optischer Hebel angebracht, dessen zwei Füße auf A_1 und A_2 gestützt waren, während der dritte Fuß auf D stand. Länge des optischen Hebels 9,55 mm; Abstand zwischen Spiegel und Skale 268 cm.

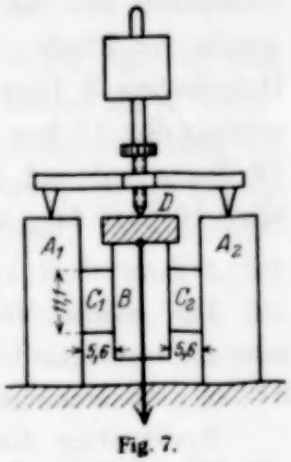


Fig. 7.

Bezeichnen wir mit F_0 das angehängte Gewicht, bei welchem das Fließen beginnt, mit S die vertikale Schnittfläche der verbindenden Einsätze C_1 und C_2, so ist der Wert der Fließgrenze

$$K_0 = \frac{F_0}{S}.$$

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Bei einem Gewicht von $F_1 = 1{,}78$ kg (Gewicht der Wagschalen + Gewicht des Rahmens) blieb die Skale im Laufe von 20 Stunden unbeweglich, ein Beweis, daß

$$K_0 > \frac{1{,}78}{66{,}6} = 0{,}03 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$$

war. Es wurde nun ein Gewicht von 1,92 kg hinzugefügt. Bei $F_2 = 3{,}70$ kg erreichte die Verschiebung nach 3 Minuten 0,30 cm und steigerte sich im Laufe von 3 Tagen bis 0,73 cm; es war also

$$K_0 \cong 0{,}05 \text{ kg/mm}^2.$$

Bei Vergrößerung der Belastung bis $F_3 = 5{,}78$ kg begann die Probe sofort schneller zu fließen; nach 24 Stunden wurde jedoch die Deformationsgeschwindigkeit geringer, als im vorhergehenden Falle, d. h. die Probe hatte eine bedeutende Verfestigung erfahren; die Belastung verblieb im Laufe von 4 Tagen.

Als das Gewicht bis $F_4 = 7{,}60$ kg erhöht wurde, vollzog sich eine augenblickliche Deformation um 0,21 cm, die sodann im Verlauf von 6 Stunden bis 0,30 stieg und darauf allmählich abzunehmen begann, bis sie in weiteren 2 Tagen bis 0,25 cm sank. Die Probe hatte sich also bei F_4 in einen elastischen Körper verwandelt und es war

$$K_0 = 0{,}11 \text{ kg/mm}^2.$$

Wir vergrößerten die Belastung bis $F_5 = 9{,}50$ kg und beobachteten eine momentane Deformation um 0,05 cm; nach 3 Stunden verminderte sie sich bis 0,03 und blieb sodann im Laufe zweier Tage unverändert,

$$K_0 = 0{,}14 \text{ kg/mm}^2.$$

Bei Vergrößerung des Gewichtes bis $F_6 = 13{,}42$ kg fand eine Verschiebung um 0,05 cm statt und die Deformation blieb 5 Tage unverändert, $K_0 = 0{,}20$. Das Blei hatte sich in einen elastischen Körper verwandelt und das Fließen hörte auf. Bei Belastung mit $F_7 = 15{,}4$ kg wurde das Fließen im Laufe von 7 Tagen konstatiert, dann blieb die Deformation 3 Tage lang unverändert; bei $F_8 = 17{,}3$ kg dieselbe Beobachtung für 15 bzw. 6 Tage. Bei $F_9 = 19{,}3$ kg hörte das Fließen nach 12 Tagen auf und bei $F_{10} = 21{,}2$ kg nach 23 Tagen; die Deformation blieb 10 Tage lang unverändert. Die Fließgrenze bei $F_{10} = 21{,}2$ kg war

$$K_0 = 0{,}32 \text{ kg/mm}^3.$$

Die ganze Versuchsdauer betrug 126 Tage; die Temperatur schwankte während der Versuche zwischen 15 und 20° und war in den letzten zwei Monaten ungefähr 16°.

Somit stieg die Fließgrenze des Bleies unter der Einwirkung des Fließens allmählich von 0,05 bis 0,32 kg/mm³. Da das Fließen jedesmal nach jeder neuen Belastung nach einiger Zeit aufhörte, so kann angenommen werden, daß die Fließgrenze sehr nahe an der wirkenden Spannung lag. Trotzdem die äußere Reibung ausgeschlossen war, vollzog sich das Fließen des Bleies nicht gleichmäßig, sondern sprungweise. Im Laufe von 2 bis 6 Tagen wuchs die Deformation, dann blieb sie ungefähr ebenso lange konstant, oder verminderte sich eventuell, um sodann wiederum zu wachsen usw.

Wenn man bei $F = 21{,}2\,\text{kg} = 2{,}08 \cdot 10^7$ für den Koeffizienten der inneren Reibung η nach der Formel

$$\eta = \frac{h}{v} \cdot \frac{F}{2S} \tag{21}$$

berechnet, wobei h die Höhe des Parallelepipedons, v die Geschwindigkeit der Senkung des mittleren Parallelepipedons ist, unter Berücksichtigung dessen, daß in der Zeit $t = 32$ Tagen $= 2{,}77 \cdot 10^6$ sec eine Verschiebung der Skale um $n = 0{,}72$ cm stattfand, und daß $S = 0{,}67$ cm², $h = 0{,}53$ cm, die Länge des optischen Hebels $r = 0{,}95$ cm und der Abstand des Spiegels von der Skale $D = 268$ cm betrug, so erhalten wir folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned} v &= \frac{\alpha \cdot r}{t} = \frac{n}{2D} \cdot \frac{r}{t} = \frac{0{,}72}{2 \cdot 268} \cdot \frac{0{,}95}{2{,}77 \cdot 10^6} = 4{,}6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \\ \eta &= \frac{h}{v} \cdot \frac{F}{2S} = \frac{0{,}53}{4{,}6 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{2.08 \cdot 10^7}{2 \cdot 0{,}67} = 1{,}8 \cdot 10^{16} \frac{g}{\text{cm sec}}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Im Nenner (21) und (22) ist 2 gesetzt, weil F die Verschiebung an zwei Parallelepipeden bewirkt. Der Wert (22) kann als bewußt unrichtig

angesehen werden: er ist größer als der tatsächliche Wert, da wir bei Anwendung der Formel

$$\eta = \frac{h}{v}\frac{F - F_0}{2S} \tag{23}$$

keine Bewertung für F_0 haben. Man kann nur sagen, daß F_0 dem Werte F nahekommt; also kann η um ein Vielfaches kleiner als (22) sein.

Somit veränderte sich in den Versuchen über Torsion des Bleies die Fließgrenze in einer Spannweite von 0,43 bis 1,1 kg/mm²; in den Schubversuchen stieg die Fließgrenze von 0,05 bis 0,32 kg/mm². Wahrscheinlich würde sie bei weiterer Vergrößerung der Schubkraft noch höher steigen. Auf Grund des Dargelegten können wir annehmen, daß die Fließgrenze keine beständige Größe ist, sondern von der einwirkenden äußeren Kraft oder von der Geschwindigkeit des Fließens abhängt.

§ 10. Zusammenfassung. Es ergibt sich auf Grund der beschriebenen Versuche mit Blei, daß die bisher zur Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung η bei festen Körpern angewandten Methoden unrichtig sind, da sie etwas definieren, was gar nicht bekannt ist. Wenn die Kraft, welche das Fließen hervorruft, in bedeutendem Grade die Fließgrenze überschreitet, so kann man aus zwei voneinander verschiedenen stationären Zuständen sowohl η als auch die Fließgrenze bestimmen. Deswegen scheinen die Torsionsversuche bei großen Geschwindigkeiten prinzipiell richtiger zu sein. Wenn es bewiesen ist, daß die Fließgrenze von der Geschwindigkeit des Fließens abhängt und keine konstante Größe ist und wenn man die Formeln (14), (15) und (23) als richtig anerkennt, so wird man zugeben müssen, daß die von verschiedenen Forschern nach verschiedenen Methoden festgestellten Werte für η fester Körper nicht richtig sein können. Die üblichen Formeln kann man nur bei festen Körpern anwenden, deren Fließgrenze gleich Null ist; solche Körper gibt es jedoch nicht in der Natur*.

Fassen wir nun die erhaltenen Resultate zusammen:

1. Der Koeffizient der inneren Reibung η fester Körper ist, wenn er mit den üblichen Formeln berechnet wird, in welchen die Elastizitätsgrenze oder Fließgrenze nicht berücksichtigt sind, von der Methode der Bestimmung und von der Geschwindigkeit, mit welcher die Deformation wächst, abhängig. Verschiedene Forscher haben nicht nur verschiedene, sondern einander widersprechende Resultate erhalten.

* W. D. Kusnezow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 485, 1927.

2. In den Versuchen über Torsion des Bleies hat sich gezeigt, daß beim Übergang von einer kleineren zu einer größeren Kraft der Torsion die Geschwindigkeit sich momentan vergrößert, sodann geringer und schließlich konstant wird; beim Übergang von größeren Kräften zu kleineren tritt das Umgekehrte in die Erscheinung. Je größer die Kraft, desto schneller stellt sich die Torsion mit konstanter Geschwindigkeit ein.

3. Beim Studium der Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit der Torsion von der Torsionskraft ist es gleichgültig, in welcher Ordnung man die Kraft ändert. Die Schnelligkeit, mit welcher der stationäre Zustand sich bei der Kraft F einstellt, hängt nicht davon ab, ob man von der größeren Kraft zur kleineren oder umgekehrt übergeht. Praktisch empfiehlt es sich, von den größeren Kräften zu den kleineren überzugehen.

4. Zwischen dem Drehmoment und der Winkelgeschwindigkeit der Torsion besteht keine direkte Proportionalität.

5. Berechnet man den Koeffizienten der inneren Reibung η nach der Formel (2), so zeigt sich, daß η in weiten Grenzen veränderlich ist: bei unseren Versuchen veränderte sich η in dem Ausmaße von 10^9 bis 10^{16} $cm^{-1}\,g\,sec^{-1}$.

6. Die Schwedoffsche Formel (8) entspricht auch nicht den Ergebnissen der Versuche, obwohl sie in einigen Fällen anwendbar ist. Bei großen Winkelgeschwindigkeiten verliert sie ihre Gültigkeit, da η zu Null und nicht zu einer konstanten Größe strebt.

7. Wenn man in die Formel zur Berechnung von η die Fließgrenze oder die sogenannte scheinbare Elastizitätsgrenze einführt und sie von dem Gradienten der Fließgeschwindigkeit des Stoffes abhängig macht, so kann man annehmen, daß $\eta = \text{const}$ ist. Je größer die Geschwindigkeit, desto höher ist die Fließgrenze.

8. Daß die Geschwindigkeit sich vermindert, obgleich die äußere Kraft unverändert bleibt, erklärt sich damit, daß die Fließgrenze höher wird. Bei Versuchen über Torsion von Blei veränderte sich die Fließgrenze von 0,43 bis 1,1 kg/mm^2.

9. Durch allmähliche Vergrößerung der Kraft kann man die Fließgrenze bedeutend erhöhen. Bei den Schubversuchen an Blei wuchs die Fließgrenze im Laufe von vier Monaten von 0,05 bis 0,32 kg/mm^2.

10. Die Methoden zur Bestimmung von η müssen derart verändert werden, daß man gleichzeitig die Fließgeschwindigkeit und die Fließgrenze berücksichtigt.

Tomsk (Sibirien), Physikalisches Institut der Staatsuniversität.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Prüfung einiger Kristallarten auf piezoelektrischen Effekt.

Von **W. Schneider** in Karlsruhe.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1928.)

Durch die röntgenographische Bestimmung von Kristallstrukturen hat die Frage nach der makroskopischen Symmetrie der Kristalle erneutes Interesse gewonnen. In vielen Fällen ist die Kenntnis der Kristallklasse für die Schlußfolgerungen erforderlich, die aus den röntgenographischen Ergebnissen gezogen werden sollen; dann hängt alles von der Eindeutigkeit und Sicherheit ab, mit der die Kristallklasse der untersuchten Substanz bestimmt worden ist. Jedoch ist die Symmetrieklassenbestimmung, soweit sie nur auf Grund von Beobachtungen von Wachstumsformen und Ätzfiguren vorgenommen worden ist, häufig mit Unsicherheiten behaftet. Es besteht daher ein dringendes Bedürfnis nach weiteren geeigneten Methoden. Eine der wichtigsten Angaben ist die Unterscheidung zwischen zentrosymmetrischen und nichtzentrosymmetrischen Kristallen. Zu dieser Unterscheidung ist eine von E. Giebe und A. Scheibe* veröffentlichte Methode zur Prüfung von Kristallen auf Piezoelektrizität sehr brauchbar, da durch den Nachweis der Piezoelektrizität eines Kristalles das Fehlen eines Symmetriezentrums bewiesen wird. Deshalb wurde die Ausarbeitung und Anwendung dieser Methode in Angriff genommen und eine größere Anzahl von Substanzen untersucht, sowohl solche mit bekannter Kristallklasse, um unsere Ausführungsweise der Methode zu prüfen, als auch solche mit zweifelhafter Klasse, soweit von diesen brauchbare Proben erlangt werden konnten.

Da Giebe über die Einzelheiten seiner Apparatur nur knappe Angaben macht, soll die von uns benutzte Apparatur genau beschrieben werden. Bei der Wahl der Senderschaltung wurde neben einem weiten Frequenzbereich, namentlich nach der Seite der kurzen Wellen, ein möglichst weiches Einsetzen der Schwingungen angestrebt. Die piezoelektrische Rückwirkung ist nämlich dann am größten, wenn der Sender in einem solchen Zustande ist, daß die Schwingungen gerade noch fortdauern. Diese Einstellung läßt sich nur erreichen, wenn der Einsatz der

* E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 760, 1925.

Schwingungen stetig, nicht sprungweise, erfolgt. Aus diesen Gründen wurde auch kapazitive Rückkopplung gewählt. Die angewandte Senderschaltung ist in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt. Fig. 1 zeigt die ursprünglich benutzte Schaltung. Nachdem beinahe alle Kristallarten mit dieser Schaltung geprüft worden waren, wurde der Sender in der Absicht, die Empfindlichkeit möglicherweise zu steigern, umgebaut und mit der Schaltung nach Fig. 2 gearbeitet; jedoch ergab diese zweite Schaltung weder eine merkliche Steigerung noch eine merkliche Verringerung der Empfindlichkeit. Beim Empfänger wurde der von Giebe angegebene und anfangs auch hier benutzte Detektor bald durch ein Audion ersetzt. Aus Fig. 3 ist die Schaltung der Audionröhre zu erkennen, an diese sind zwei widerstandsgekoppelte Niederfrequenzstufen angeschlossen. Eine Steigerung der Empfindlichkeit konnte dadurch erzielt werden, daß man für den Audionkondensator höhere Kapazitäten, als in der Radiopraxis gebräuchlich sind, wählte. Es wurden Kapazitäten bis zu 3000 cm benutzt.

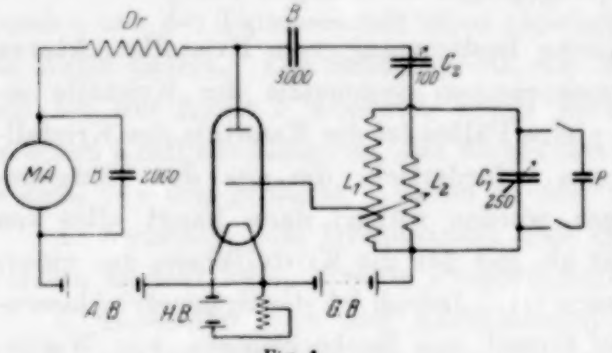


Fig. 1.

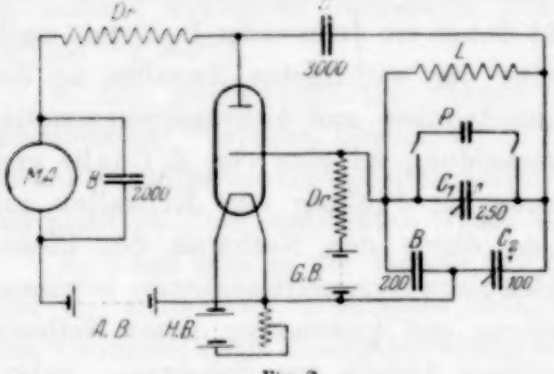


Fig. 2.

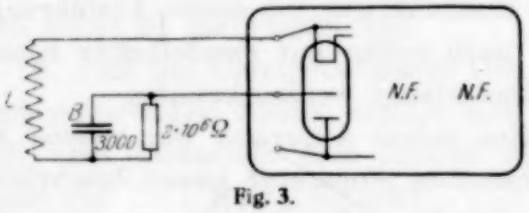


Fig. 3.

Zur Ergänzung der schematischen Darstellung der Apparatur in den Fig. 1 bis 3 dienen folgende Angaben. Als Senderöhre wurde eine kleine Thoriumröhre (Durchgriff 15 %, Steilheit 0,3 mA/V) verwendet. C_1 und C_2 sind Förgsche Drehkondensatoren ohne Feineinstellung. B sind Blockkondensatoren, P ist der doppelpolig abschaltbare piezoelektrische Kondensator, Dr sind eisenlose Drosselspulen, L sind kapazitätsarm gewickelte Hochfrequenzspulen vom Durchmesser 8 cm und mit folgenden Windungszahlen: L_1 (Fig. 1) 35, L_2 (Fig. 1) 8, L (Fig. 2) 25, L (Fig 3) 40 Windungen. Der Empfänger bestand aus dem von Telefunken ge-

bauten „Arcolette", einem Dreiröhrenverstärker, dessen erste Röhre durch die angegebenen Zusatzelemente als Audion geschaltet war. Derselbe war mit Telefunkenröhren ausgerüstet, zwei RE 054 und als Endröhre eine RE 154.

Zur Ausführung der Versuche wurden die Kristalle auf der unteren Platte des piezoelektrischen Kondensators ausgebreitet und die obere Platte auf die Kristalle gelegt. Die Senderöhre wurde so stark geheizt, daß die Emission 5 mA betrug. Bei einer Anodenspannung von etwa 100 Volt wurde dann die Gittervorspannung so eingestellt, daß der Anodengleichstrom 2,5 mA betrug. Durch Festigung der Rückkopplung mit Hilfe des Rückkopplungskondensators C_2 wurde dann das Einsetzen der Schwingungen veranlaßt. Nun wurden durch schnelles Hin- und Herdrehen des Drehkondensators C_1 rasche Frequenzänderungen hervorgerufen. Waren dann die untersuchten Kristalle piezoelektrisch, so hörte man im Telephon des mit dem Sender lose gekoppelten Empfängers ein raspelndes Geräusch. Da die günstigste Stellung der Rückkopplung etwas von der Frequenz abhängig ist, wurde so verfahren, daß man zunächst die günstigste Rückkopplung für einen Drehbereich des Kondensators C_1 von 30 bis 40 Winkelgraden aufsuchte und den Kondensator auf diesem Bereich hin und her drehte, nach Einstellung der Rückkopplung für andere Winkelbereiche konnten auch diese abgesucht werden. Da beim Drehen des Kondensators auch Störungsgeräusche auftreten und einen piezoelektrischen Effekt vortäuschen können, wurde immer abwechselnd bei angeschlossenem und abgeschaltetem Piezokondensator geprüft. Auf diese Weise konnten die Störungen leicht von den durch piezoelektrische Rückwirkung hervorgerufenen Geräuschen unterschieden werden.

Die untersuchten Kristallarten, die einen positiven Effekt ergaben, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In den Fällen Bernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Acetamid wurde somit zur Erforschung der Kristallklasse ein einwandfreies Ergebnis beigesteuert. Die als zentrosymmetrisch bekannten, untersuchten Kristallarten sind in Tabelle 2 verzeichnet; sie gaben sämtlich keinen Effekt. Tabelle 3 endlich enthält alle übrigen Kristallarten, die keinen Effekt gaben. Aus dem negativen Befund können für die Kristallklasse keine zwingenden Schlüsse gezogen werden, da auch bei nichtzentrosymmetrischen Kristallarten unter Umständen ein Fehlen des Effekts denkbar ist. Es kann entweder die piezoelektrische Erregbarkeit selbst unmerkbar klein sein, oder es kann bei vorhandenem piezoelektrischen Effekt ein Ansprechen der Kristalle bei obiger Untersuchung durch sekundäre Störungen, wie elektrische Leitfähigkeit oder

Tabelle 1.

Verzeichnis der Kristallarten, an denen Piezoelektrizität nachgewiesen wurde.

Substanz	Formel	Bisherige Angabe über Kristallklasse	Neues Ergebnis über Kristallklasse
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	C_2	
Isohydrobenzoin	$C_{14}H_{14}O_2$	C_2	
Lithiumsulfat	$Li_2SO_4 . 1H_2O$	C_2	
Bleiformiat	$Pb(CHO_2)_2$	V	
Asparagin	$C_4H_8N_2O_3 . H_2O$	V	
Ammonoxalat	$(NH_4)_2C_2O_4$	V	
Natriumchlorat	$NaClO_3$	T	
Rubidiumtartrat	$Rb_2C_4H_4O_6$	D_3	
Kaliumbromat	$KBrO_3$	C_{3v}	
Pentaerythrit	$C_5H_{12}O_4$	C_4 oder S_4	
Bernsteinsäureanhydrid	$C_4H_4O_3$	rhombisch	C_{2v} oder V
Phthalsäureanhydrid	$C_8H_4O_3$	rhombisch	C_{2v} oder V
Acetamid	C_2H_5ON	trigonal	D_3, C_{3v} od. C_3

Tabelle 2.

Verzeichnis der untersuchten zentrosymmetrischen Kristallarten.

Substanz	Formel	Klasse
Kaliummesotartrat	$K_2C_4H_4O_6 . 2H_2O$	C_i
Thalliummesotartrat	$Tl_2C_4H_4O_6$	C_i
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	C_{2h}
Maleinsäure	$C_4H_4O_4$	C_{2h}
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	C_{2h}
Zimtsäure	$C_9H_7O_2$	C_{2h}
Benzidin	$C_{12}H_{12}N_2$	C_{2h}
p-Nitranilin	$C_6H_6O_2N_2$	C_{2h}
Chloralhydrat	$C_2H_3O_2Cl_3$	C_{2h}
Saures Kaliumoxalat	KHC_2O_4	C_{2h}
Ferrocyankalium	$K_4Fe(CN)_6$	C_{2h}
Ferricyankalium	$K_3Fe(CN)_6$	C_{2h}
Kaliumchlorat	$KClO_3$	C_{2h}
o-Nitranilin	$C_6H_6O_2N_2$	V_h
s-Trinitrobenzol	$C_6H_3O_6N_3$	V_h
Thiocarbamid	CH_4N_2S	V_h
Succinimid	$C_4H_5O_2N$	V_h
Hexachloräthan	C_2Cl_6	V_h
Kaliumpermanganat	$KMnO_4$	V_h
Kaliumchromat	K_2CrO_4	V_h
Kaliumperchlorat	$KClO_4$	V_h
Jod	J	V_h
p-Bromphenol	C_6H_5OBr	C_{4h}
Thymol	$C_{10}H_{14}O$	D_3d
Natriumnitrat	$NaNO_3$	D_3d
Kaliumalaun	$KAl(SO_4)_2 . 12\,aq.$	T_h
Ammoniumalaun	$(NH_4)Al(SO_4)_2 . 12\,aq.$	T_h
Zinnjodid	SnJ_4	T_h
Kaliumplatochlorid	K_2PtCl_4	D_{4h}

Tabelle 3.

Verzeichnis der Kristallarten, die keinen Effekt ergaben und deren Kristallklasse entweder nicht mit Sicherheit bekannt oder nicht zentrosymmetrisch ist.

Substanz	Formel	Klasse
Schwefel	S	V
Bleinitrat	$Pb(NO_3)_2$	T
Bariumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	T
Kaliumbichromat	$K_2Cr_2O_7$	C_1
Tetramethylammoniumjodid	$N(CH_3)_4J$	V d
Tetrapropylammoniumjodid	$N(C_3H_8)_4J$	V d?
m-Nitranilin	$C_6H_6O_2N_2$	C_{2v}
Diacetonpentaerythrit	$C_{11}H_{20}O_4$	rhombisch
Dicyandiamid	$C_2N_4H_4$	rhombisch
Hydrazinsulfat	$N_2H_4 . H_2SO_4$	rhombisch
Kaliumperjodat	KJO_4	C_{4h} oder C_4
Wulfenit	$PbMoO_4$	C_{4h} oder C_4

ungünstige elastische Eigenschaften, verhindert werden. In der Tat ist die nichtzentrosymmetrische Kristallklasse bei Schwefel und m-Nitranilin* mit Sicherheit nachgewiesen. Im Falle des Kaliumbichromats ist es weniger wahrscheinlich, daß die Methode aus obigen Gründen versagt hat. Hier ist die frühere Bestimmung der Kristallklasse zweifelhaft.

Es muß noch erwähnt werden, daß vor kurzem auch von anderer Seite über eine Anwendung der Untersuchungsmethode von Giebe und Scheibe berichtet worden ist**. Die Autoren, die ihre Apparatur genau beschreiben, haben eine etwas andere Ausführung gewählt, auch erstreckten sich ihre Untersuchungen in der Hauptsache auf andere Substanzen. Wo dieselben Substanzen untersucht wurden, stimmen die Ergebnisse überein, insbesondere werden die negativen Befunde bei Schwefel und Kaliumbichromat (Tabelle 3) bestätigt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. A. Reis für die Anregung zu dieser Arbeit und sein lebhaftes Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Für die Gewährung von experimentellen Hilfsmitteln bin ich der Karlsruher Hochschulvereinigung zu vielfachem Danke verpflichtet.

* K. Hermann, M. Burak, ZS. f. Krist. **67**, 189, 1928.

** S. B. Elings und P. Terpstra, ebenda, S. 279.

Ein gründliches Experiment über die Kontakttheorie der Triboelektrizität. – Voltaeffekt erster Art und elektrische Doppelschichten beim Kontakt.

Von **Eligio Perucca** in Turin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1928.)

Es werden Versuche ausgeführt, die die Existenz des Voltaeffektes erster Art behaupten, d. h. die Existenz eines elektrostatischen Feldes im Dielektrikum um zwei im Kontakt gebrachte Isolatoren. Der günstige Ausgang der Versuche bezieht sich auf den Kontakt zwischen einem festen und einem flüssigen Isolator; aber es besteht kein Grund, weshalb das Verhalten des fest-festen Kontaktes substantiell verschieden sein soll. Das erhaltene Resultat stellt ein Argument von großer Bedeutung zugunsten der Kontakttheorie der Triboelektrizität dar.

1. Man versteht unter triboelektrischem Effekt die Erscheinung der Abtrennung entgegengesetzter elektrischer Ladungen mittels Reibung zweier Körper; die Triboelektrizität zeigt sich als eine Elektrisierung der Flächen beider Körper, welche bis zum Kontakt genähert, miteinander gerieben und dann getrennt werden. Von beiden Körpern muß wenigstens einer Isolator sein.

Denken wir uns ein isothermisches System aus zwei Leitern a, b (z. B. zwei Metallen), welche in einem wenn auch nur kleinen Teile ihrer Flächen in Berührung stehen. Das System befinde sich in einem als Schirm dienenden Hohlraum, dessen Wände aus dem Metall a (z. B.) sind; das System zeige sich in seinem Ganzen als ungeladen.

Unter diesen Bedingungen versteht man unter Voltaeffekt die Erscheinung des Vorhandenseins eines elektrostatischen Feldes in dem die beiden Leiter umgebenden Dielektrikum, innerhalb des Hohlraumes.

Auch der Voltaeffekt gestattet die Abtrennung heteronomer elektrischer Ladungen: wenn man den Kontakt unterbricht und die beiden Metalle trennt, zeigen sich diese als entgegengesetzt geladen.

Der triboelektrische Effekt und der Voltaeffekt zeigen sich also als Elektrisierungsmethoden, d. h. als Trennungsmethoden entgegengesetzter elektrischer Ladungen.

Sowohl direkt aus den Versuchsergebnissen von Millikan und von Perucca, als auch indirekt aus dem Studium der photoelektrischen und thermoionischen Erscheinungen schließt man, daß der Voltaeffekt unabhängig von jeder chemischen Wirkung bestehen kann, und die Elektrisierung durch den Voltaeffekt kann mit Recht dem bloßen Kontakt zweier Leiter zugeschrieben werden.

Andererseits lehrte Volta schon im Jahre 1779, daß die Elektrisierung durch Reibung nur eine Kontaktelektrisierung ist: es genügt der bloße Kontakt; der Druck verstärkt die Erscheinung, weil er die Kontaktpunkte vermehrt, der Stoß noch mehr und die Reibung am meisten, weil diese die Kontaktpunkte fast unendlich vervielfacht.

In der Mitteilung, die ich die Ehre hatte, dem Kongreß in Como* vorzulegen, habe ich die Beweisgründe dargelegt, die mich dazu drängten, die Richtigkeit einer solchen Annahme zu behaupten. Die Annahme, daß der Stoß oder die Reibung mit irgend einem besonderen Mechanismus außer der einfachen Vermehrung der Kontaktpunkte zur Elektrisierung beitragen, stützt sich nicht auf genügende experimentelle Grundlagen und ist als überflüssig anzusehen.

Und doch wird die einfache Kontakttheorie der Triboelektrizität nicht allgemein angenommen.

In der Tat suchen zwei kürzlich erschienene Arbeiten** neue Beweise gegen eine Kontakttheorie der Triboelektrizität zu erbringen. Aber die von Shaw und Jex angeführten Beweisgründe können höchstens dazu dienen, die bei den durch eine mehr oder weniger heftige Reibung erzeugten Elektrisierungen beobachteten Differenzen zu erklären. Macky gibt zu, weniger gut bearbeitete Flächen als die von Richards angewendet zu haben. Es ist also nicht zu verwundern, daß er die von Richards festgestellten, die Kontakttheorie stützenden Ergebnisse nur zum Teil bestätigen könne.

Ich glaube also nicht, daß die Lage des Problems sich infolge dieser beiden Arbeiten geändert habe.

2. Eine starke Stütze für die Kontakttheorie der Triboelektrizität würde man durch einen Versuch erhalten, der möglichst direkt das Vorhandensein einer Potentialdifferenz durch den Kontakt zweier Isolatoren beweisen könnte. Dadurch würde die Helmholtzsche Kontakttheorie der Triboelektrizität*** bedeutend verstärkt, und die triboelektrischen Erscheinungen könnten leichter mit denen des Strömungsstromes, der Zerstäubungselektrizität und der Sprudelelektrizität und mit den elektrischen Erscheinungen in kolloidalen Lösungen in Beziehung gebracht werden. In der Tat denkt man sich gewöhnlich bei der Erklärung aller dieser Er-

---

* E. Perucca, Effetto triboelettrico ed effetto Volta. Atti del Congresso Internazionale dei Fisici in Como, settembre 1927, Vol. II, S. 153.

** P. E. Shaw und C. Jex, Proc. Roy. Soc. **118**, 97, 1928; W. A. Macky, ebenda **119**, 107, 1928.

*** Wissenschaftl. Abhandl. I, 855.

scheinungen das Vorhandensein einer Doppelschicht am fest-flüssigen, flüssig-flüssigen, flüssig-gasförmigen Kontakt, auch wenn der Kontakt zwischen zwei Dielektrika stattfindet.

Die Grundidee eines solchen Experiments ist schon von mir bekanntgegeben worden, als ich in der erwähnten Mitteilung auf dem Kongreß in Como eine Theorie der triboelektrischen Erscheinungen und des Volta-effekts darlegte, die die bekannten Haupttatsachen und die Beziehungen zwischen diesen beiden Erscheinungen erklären kann.

Jeder Körper, Isolator oder Leiter, in festem oder flüssigem Zustande, im Vakuum, besitzt an der Oberfläche eine Frenkelsche normale Doppelschicht, die, alles in allem, der geringeren Masse der Elektronen gegenüber der Masse der materiellen Ionen zuzuschreiben ist.

Es sei $\Phi_d = \varphi_i - \varphi_v$ das „Intrinsic Potential" des Dielektrikums d im Vakuum, d. h. der Potentialsprung $\varphi_i - \varphi_v$ zwischen dem Innern i des Körpers und dem Äußeren (das Vakuum) v.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das „Intrinsic Potential" der Doppelschicht ein Ionisierungspotential der Atome in der oberflächlichen Schicht mißt, und also auch eine Art oberflächlicher dielektrischer Konstante des Körpers.

Beim Kontakt zweier Isolatoren a, b hat man ein Eindringen der beiden Doppelschichten und es bildet sich eine resultierende Doppelschicht von a gegenüber b, der der Potentialsprung Φ_{ab} entspricht.

Abgesehen vom konstanten Faktor 4π können wir die Werte Φ_a, Φ_b, Φ_{ab} als Maß sowohl für die Potentialsprünge, wie auch für die Potenzen der entsprechenden Doppelschichten annehmen.

Wenn

$$\Phi_{ab} = \Phi_a - \Phi_b \tag{1}$$

ist, und wenn keine Verschiebung elektrischer Ladungen an der Kontaktoberfläche der beiden Isolatoren stattfindet (diese Verschiebung würde dem elektrischen Felde in der resultierenden Doppelschicht zuzuschreiben sein und sucht die Potenz dieser Doppelschicht zu neutralisieren), wird das System der beiden Isolatoren a, b, das anfangs als ungeladen und in einer metallischen, homogenen, schirmenden Hülle angenommen wird, nicht von einem elektrischen Felde umgeben, weder wenn die beiden Isolatoren a, b voneinander entfernt sind, noch wenn sie in Berührung gebracht werden.

Die Hypothese (1) knüpft sich an die von vielen Verfassern behauptete Existenz einer quantitativen triboelektrischen Reihe. Nach dieser Annahme, die jedoch noch nicht endgültig ist, hat die resultierende Doppelschicht unmittelbar nach der Berührung die Potenz $\Phi_{ab} = \Phi_a - \Phi_b$,

aber eine solche Potenz kann vielleicht mit der Zeit bis zu einem neuen Wert Φ'_{ab} abnehmen, falls die oben erwähnte Verschiebung von Ionen oder Elektronen eintritt. In diesem Falle hätten die drei Doppelschichten mit den Potenzen Φ_a (am Kontakt zwischen a und dem umgebenden Dielektrikum), Φ_b (am Kontakt zwischen b und dem umgebenden Dielektrikum), Φ'_{ab} (am Kontakt zwischen a und b) die gleiche Grenzlinie (die Grenzlinie der Kontaktfläche zwischen a und b) und die algebraische Summe ihrer Potenzen wäre nicht Null.

Das umgebende Dielektrikum wäre der Sitz eines elektrostatischen Feldes, dessen Potential in jedem Punkte das einer elektrischen Doppelschicht mit der Potenz

$$\Phi = \Phi'_{ab} - (\Phi_a - \Phi_b)$$

und mit der Grenzlinie der Kontaktfläche zwischen a und b ist.

Nach der Hypothese (1) wird die Existenz einer Verschiebung der Ladungen von einem zum anderen der beiden Isolatoren a, b infolge ihrer Berührung auf die Existenz eines solchen elektrostatischen Feldes in dem umgebenden Dielektrikum zurückgeführt.

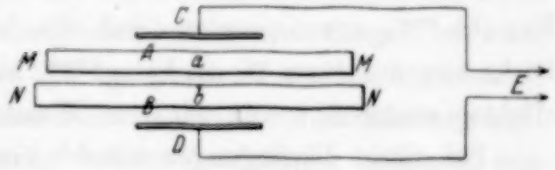


Fig. 1.

Man könnte die Existenz eines solchen elektrostatischen Feldes experimentell in dieser Weise untersuchen. MAN, NBN sind zwei Scheiben aus den Isolatoren a bzw. b (Fig. 1), zwischen zwei Platten C und D aus dem gleichen Metall. Die Platten C und D stehen in Verbindung mit den beiden Quadrantenpaaren eines Elektrometers. Anfangs darf kein elektrostatisches Feld zwischen C und D bestehen: die Annäherung und Entfernung der beiden Platten C und D oder der beiden Scheiben a und b darf keinen Ausschlag des Elektrometers verursachen.

Man nähere dann die beiden Scheiben bis zum Kontakt der gegenüberliegenden Flächen.

Wenn infolge des Kontaktes das Elektrometer E ein elektrisches Feld zwischen C und D zeigt, wird die Existenz eines elektrostatischen Feldes durch den Kontakt zweier Isolatoren festgestellt.

Für ein solches Phänomen, das dem Voltaeffekt bei Kontakt zweier Leiter entspricht, habe ich den Namen **Voltaeffekt erster Art** vorgeschlagen*.

* l. c., Atti del Congresso Internazionale dei Fisici in Como 1927.

In diesem Falle müßte man:

entweder auf die Gültigkeit der Gleichung (1) verzichten, d. h. die Existenz einer quantitativen triboelektrischen Reihe ableugnen, und die experimentellen Resultate von Coehn, Richards, Vieweg, Tagger bezweifeln;

oder schließen, daß der bloße Kontakt einen Übertritt von Ladungen (Ionen oder Elektronen) mit angemessenem Zeichen von *a* nach *b* verursacht; d. h. der bloße Kontakt zwischen zwei Isolatoren veranlaßt eine Trennung entgegengesetzter Ladungen.

Nichts ist wahrscheinlicher, als daß dies die Erscheinung ist, welche bei der Abtrennung als triboelektrischer Effekt heftig erzeugt wird. Die Kontakttheorie der Triboelektrizität würde dadurch gründlich gefestigt.

Nach diesen Ideen kann man auch a priori berechnen, welche (in Volt ausgedrückte) Potenz die so geschaffene Doppelschicht haben muß, und folglich von welcher Größenordnung die den Voltaeffekt erster Art bildenden Potentialdifferenzen sein können.

Nach den Resultaten von M. Owen*, W. M. Jones**, N. R. French***, vorausgesetzt, daß die angenommene Doppelschicht eine Dicke von nur etwa 10 mμ habe ****, kann man die Existenz eines Voltaeffektes erster Art von einigen Hundertsteln eines Volt voraussehen.

Bei diesen Darlegungen bin ich von der Annahme ausgegangen, daß an der Oberfläche eines Körpers eine elektrische Doppelschicht bestehe. Aber zu dem gleichen Schlusse gelangt man auch auf Grund der Theorie der elektromotorischen Kräfte bei Kontakt, wie von Corbino vorgeschlagen.

Es genügt, den Begriff „Intrinsic Potential" eines jeden der Körper *a*, *b* durch den Begriff „Auszugsarbeit" zu ersetzen.

Deshalb kann das gedachte Experiment kein Licht in die Lokalisation der Potentialdifferenzen bringen. Nach der Corbinoschen Theorie wird die Lokalisierung eines solchen Voltaeffektes erster Art an der Kontaktfläche *MMNN* zwischen *a* und *b* festgestellt. Nach der

---

* Phil. Mag. **17**, 457, 1909.

** Ebenda **29**, 261, 1915.

*** Phys. Rev. **9**, 151, 1917.

**** Nach den Versuchen von Rohmann und nach den von Deaglio in meinem Institut neuerlich ausgeführten Experimenten muß man schließen, daß die Leitung durch die oberflächlichen Häutchen durch Schichten beginnt, deren Dicke weniger als 100 mμ beträgt. Die Leitung hat dann einen elektrolytischen Charakter. Zwischen metallischen Flächen und durch Schichten von ungefähr 10 mμ ist die Leitung eine elektronische.

Richardsonschen Theorie wird ein solcher Voltaeffekt der gleichzeitigen Wirkung dreier Doppelschichten zugeschrieben, welche an den Flächen *MAM* bzw. *MMNN*, *NBN* lokalisiert sind.

Jedenfalls würde die Existenz des Voltaeffektes erster Art die von mir in der Mitteilung in Como dargelegte Idee über die Beziehung zwischen Triboelektrizität und Voltaeffekt bedeutend unterstützen.

3. Ich habe von zwei festen Isolatoren *a* und *b* gesprochen, und angenommen, daß die ebenen Flächen *MM*, *NN* in Kontakt gebracht würden.

„In Kontakt bringen" heißt, solche Flächen bis zu derjenigen Entfernung nähern, in welcher, nach wiederholt ausgeführten Versuchen, die elektrische Leitung zwischen *a* und *b* möglich ist. Wie schon gesagt, liegt nach Rohmann* diese Entfernung zwischen 100 mμ (elektrolytische Leitung) und 10 mμ (metallische Leitung).

Die praktische Ausführung des gedachten Versuches ist also äußerst schwierig; die Firma Zeiss hat mir Glas- und Quarzscheiben angeboten, die mit einer Präzision von 100 mμ bearbeitet sind. Ich denke, daß zwei von solchen ebenen Flächen, auf eine Ausdehnung von einigen cm^2, bis zu einer Entfernung von weniger als 100 mμ genähert werden könnten**. Um die Reibung zwischen den beiden Flächen bei ihrer Annäherung aufzuheben, müßte man sich einer mechanischen Vorrichtung bedienen, wie die, mit der man die Bewegung der Glasplatten des Fabry und Perotschen Etalons erhält. Unter diesen Bedingungen könnte auch der Versuch einer Elektrisierung durch bloßen Kontakt, wie von Richards und Macky versucht, wiederholt werden; aber das Studium der Elektrisierung infolge der Abtrennung der beiden Isolatoren würde noch nicht die Feststellung gestatten, ob die Trennung der Ladungen beim Kontakt der Isolatoren oder bei deren Abtrennung erfolgt.

Mein Institut hatte nicht die Mittel, sich diese festen Flächen und diese so vollkommenen mechanischen Vorrichtungen zu beschaffen. Daher habe ich vorläufige Versuche mit einem flüssigen und einem festen Isolator angestellt.

---

* Phys. ZS. **21**, 699, 1920.

** Wenn Macky behauptet, daß bei den Versuchen, in denen er die zu prüfenden Flächen unter Vermeidung der Reibung nähert, bei der Trennung eine Elektrisierung stattfindet, die nur 3 % der durch Reibung erhaltenen beträgt, zeigt dieser Forscher, daß er die Annäherung der beiden Flächen bis auf weniger als 100 mμ nur auf 3 % der durch die Reibung erregten Fläche erreicht hat. Es ist natürlich, daß Richards mit besser bearbeiteten Flächen bei bloßem Kontakt 15 % der durch Reibung erzeugten Ladung erreicht.

Es ist zu bezweifeln, daß in diesem Falle das Experiment durch die elektrischen Erscheinungen gestört werden kann, welche die rasche Veränderung der Ausdehnung einer flüssigen Oberfläche bei fest-flüssigem Kontakt begleiten.

Außerdem kann man bemerken, daß die Existenz einer Doppelschicht am Kontakt zwischen zwei Isolatoren, einem festen und einem flüssigen, obwohl nicht direkt bewiesen, gewöhnlich angenommen wird, um die Strömungsstrom- und die Elektrophorese-Erscheinungen zu erklären.

Gleichwohl sind mir die im Falle von fest-flüssigem Kontakt erhaltenen Resultate schon an sich interessant erschienen und können manchen Physiker veranlassen, das Experiment mit zwei festen Körpern in einem besser ausgerüsteten Institut als dem meinigen auszuführen.

4. Fig. 2 gibt das Schema des gebrauchten Apparates. O ist ein eisernes Gefäß von etwa zwei Litern Inhalt. M ist eine eiserne Schale in Verbindung mit der Nadel des Elektrometers E; durch den Kontakt N können die Schale M und die Nadel des Elektrometers zur Erde geleitet werden. Das Elektrometer ist ein Drahtelektrometer nach Perucca* mit einer äußerst geringen Kapazität (etwa 3,5 cm), welches auf verschiedene Empfindlichkeiten (zwischen 0,01 und 0,001 Volt) reguliert werden kann; dieses Elektrometer hatte eine große Einstellungsgeschwindigkeit (3 bis 4 sec) selbst bei stärkster Empfindlichkeit. A ist ein Trockengefäß; von dem Gefäß B kann ich durch einen Hahn S und das gebogene Rohr R den flüssigen Isolator L (Vaselinöl) in die Schale M überleiten. Der feste Isolator (Glas, Ebonit, usw.) hatte die Form einer Scheibe von 45 mm Durchmesser und 2,5 mm Dicke. Diese Scheibe J wurde von drei Stangen G aus Bernstein gehalten, welche ihrerseits auf dem Stabe F befestigt waren.

Mittels des Hahnes C und des Drahtes U war es möglich, den zwischen den Leitösen DD gleitenden Stab F zu heben und zu senken. Auf diese Weise konnte man die beiden Isolatoren entfernen oder bis zum Kontakt nähern.

H ist ein eisernes Scheibchen von etwa 20 mm Durchmesser und wird von dem Draht P gehalten. Mittels dieses Drahtes war es möglich, die Scheibchen in die in der Figur angegebene Stellung zu bringen oder sie seitwärts bis Z zu ziehen. So konnte man die Scheibe J bis auf einige Zentimeter von der Flüssigkeit L heben. Um das Experiment auszuführen, wurde das Scheibchen H in die in der Figur dargestellte

* ZS. f. Phys. 49, 604. 1928.

Lage gebracht, nachdem die Scheibe *J* bis auf etwa 1 mm Entfernung von der Flüssigkeit *L* herabgesenkt worden war.

Sowohl durch Regulierung der Länge der drei Arme *G*, als auch mittels der Dreifußschrauben *V* konnte man einen guten Parallelismus zwischen den gegenüberliegenden Flächen von *L* und *J* erreichen.

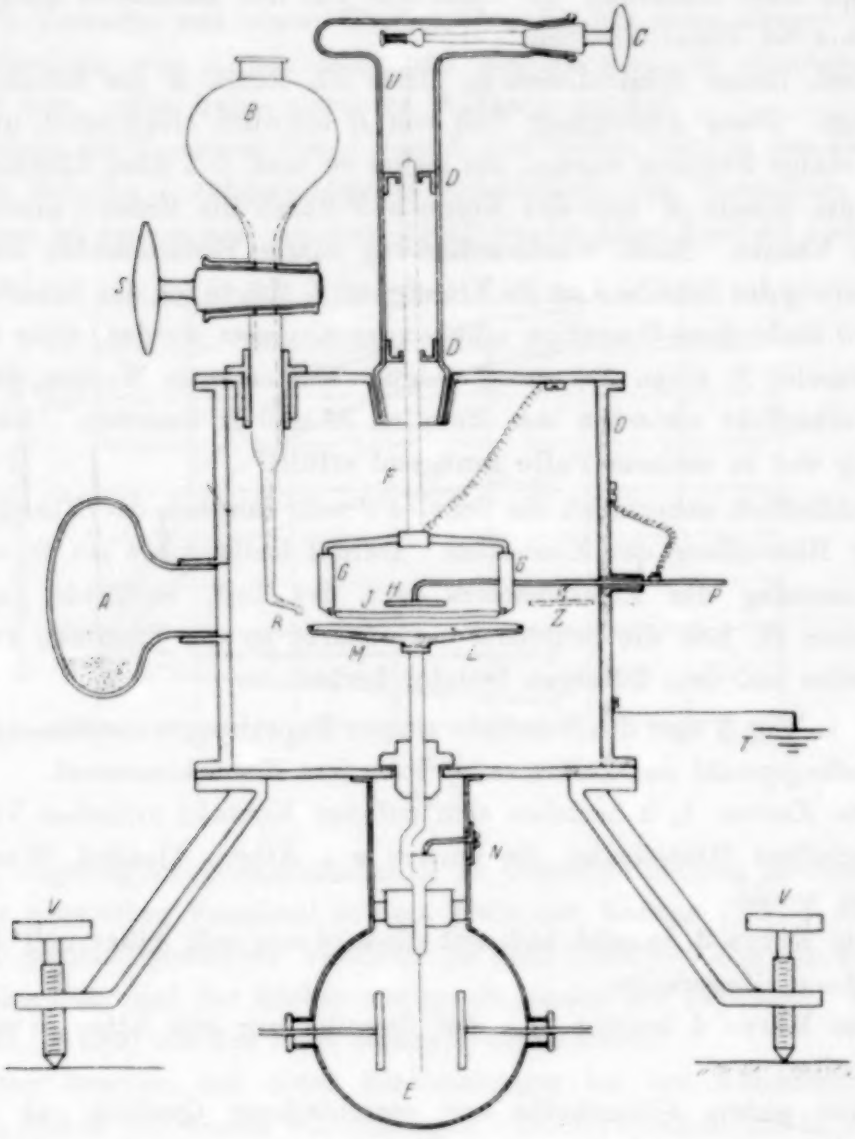


Fig. 2.

Ein Experiment hatte folgenden Verlauf: ich zog das Scheibchen *H* zur Seite, löste den Kontakt *N*, indem ich so die Schale *M* und das Elektrometer isolierte; dann hob oder senkte ich die Scheibe *J*. Bei dieser Bewegung durfte die Nadel des Elektrometers nicht ausschlagen. Auf diese Weise versicherte ich mich, daß die Scheibe und die isolierenden

Stücke G vollkommen ungeladen waren. Dieses trat erst nach beträchtlicher Zeit (bis nach mehr als einer Woche) vom Moment der Montierung der Scheibe ein. Um diese Zeit abzukürzen, habe ich auch radioaktive Präparate angewendet*, die ich in den Raum O einführte, um dort die Luftionisierung hervorzurufen. Aber trotzdem beanspruchte die vollkommene Neutralisierung der Ladungen auf den Isolatoren einige Tage, besonders bei Ebonitscheiben.

Nach dieser Neutralisierung füllte ich durch R die Schale M mit Vaselinöl. Diese Flüssigkeit floß von R schwach elektrisiert, und man mußte einige Stunden warten, um sicher zu sein, daß diese Elektrisierung durch die Schale M und den Kontakt N durch die Erdung neutralisiert werden könnte. Nach Wiederaufhebung dieses Erdkontaktes und nach Annäherung der Scheibe J an die Flüssigkeit L führte ich das Scheibchen H ein, und auch diese Operation mußte vorgenommen werden, ohne daß das Elektrometer E einen Ausschlag zeigte. Mit anderen Worten, es durfte kein Voltaeffekt zwischen den Metallen M und H bestehen. Diese Bedingung war in meinem Falle genügend erfüllt.

Schließlich näherte ich die Scheibe J sehr langsam der Flüssigkeit L bis zur Herstellung des Kontaktes. Darauf beobachtete ich 60 sec lang den Ausschlag des Elektrometers nach der Zeit, entfernte dann das Scheibchen H, hob die Scheibe J und führte so die Trennung zwischen dem festen und dem flüssigen Isolator herbei.

5. In Fig. 3 sind die Resultate einiger Experimente zusammengestellt. Der Anfangspunkt der Zeiten entspricht dem Kontaktmoment.

Die Kurven 1, 2 beziehen sich auf den Kontakt zwischen Vaselinöl und derselben Glasscheibe, die vorher mit Äther, Alkohol, Wasser gewaschen wurde.

Die Kurve 3 bezieht sich auf dieselbe nur mit Äther und Alkohol gewaschene Glasscheibe.

Die Kurve 4 bezieht sich auf dieselbe nur mit Äther gewaschene Glasscheibe.

Eine andere Glasscheibe von verschiedener Qualität gab analoge Resultate: negative Ladung des Elektrometers bis zu — 0,035 Volt

---

* Es ist zu bezweifeln, daß eine isoliereden Fläche, deren Ladung durch Luftionisierung neutralisiert wird, sich triboelektrisch in anderer Weise verhalte, als sie dies tun würde, wenn sie durch Leitung in dem Isolator selbst entladen würde. Deshalb habe ich von radioaktiven Präparaten nur vorsichtigen Gebrauch gemacht, und habe in der Tat keine störende Wirkung dieser Präparate auf die Resultate bemerkt.

nach Abwaschen mit Äther; positive Ladung des Elektrometers bis zu + 0,07 Volt nach Abwaschen mit Äther, Alkohol und Wasser.

Die Versuche mit Ebonitscheiben haben eine noch sichtbare, doch sehr schwache Wirkung gezeigt: das Vorzeichen der vom Elektrometer angegebenen Ladung war negativ; das Resultat einer der Versuche ist in der Kurve 5 dargestellt.

Die Versuche mit einer Glasscheibe, die mit einer dünnen Schicht einer Mischung von Bienenwachs und Kolophonium zu gleichen Teilen bedeckt war, haben keine sichtbare Wirkung gezeigt.

Sobald die Trennung des J vom L stattfindet, werden das Vaselinöl und die Scheibe J entgegengesetzt elektrisiert; das Vorzeichen beider Ladungen ist immer mit dem vom Elektrometer beim Kontakt zwischen J

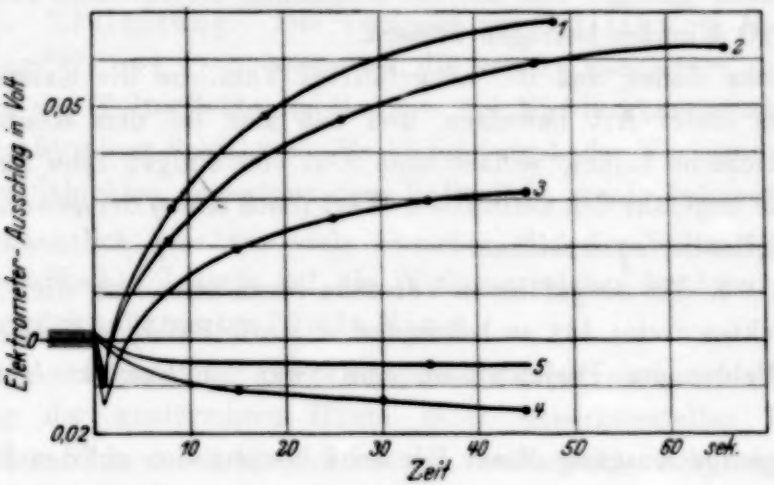


Fig. 3.

und L angezeigten Potentialzeichen in Übereinstimmung gewesen: Glas negativ gegenüber Vaselinöl in dem Falle der Kurven 1, 2, 3; Glas und Ebonit positiv gegenüber Vaselinöl in dem Falle der Kurven 4 und 5! Aber das Potential des Elektrometers ist infolge der Trennung viel höher (10- bis 15 mal) als das beim Kontakt beobachtete.

Man beachte, daß diese Elektrisierung bei der Abtrennung nicht ohne weiteres mit einem vollständigen triboelektrischen Effekt zwischen flüssigem und festem Körper identifiziert werden kann, weil die Scheibe J größtenteils benetzt bleibt.

Es geht also daraus hervor, daß, wenn auch der flüssige Isolator unverändert bleibt, das Resultat des Experiments verschieden ist, und zwar nicht allein in der Größe, sondern auch im Vorzeichen, je nach der Natur des festen Körpers, oder auch nur je nach der Reinigungsweise.

Der beobachtete Effekt kann also nicht den Veränderungen der Oberfläche der Flüssigkeit gegenüber der Luft zugeschrieben werden; auf eine solche Ursache kann vielleicht der heftige Ausschlag des Elektrometers beim Kontaktmoment zurückgeführt werden, obgleich es zu verwundern ist, daß der gleiche heftige Ausschlag nicht bei allen Versuchen gefunden wurde.

Ebensowenig kann man diesen Effekt der einfachen elektromotorischen Kraft der Säule Eisen E—Bernstein G—Isolator J—Isolator L—Eisen M zuschreiben. Wenn man auch annimmt, daß diese Säule eine nicht unbedeutende elektromotorische Kraft darstellt, so waren die isolierenden Eigenschaften der verwendeten Materialien derartig, daß man die Aufladung des Elektrometers in wenigen Sekunden ausschließen muß. Direkte Versuche haben gezeigt, daß die zur Aufladung erforderliche Zeit hätte wenigstens 10 Minuten betragen müssen.

Ich denke daher, daß die ausgeführten Versuche die Existenz des Voltaeffektes erster Art beweisen, und daß sich bei dem Kontakt JL eine Doppelschicht bildet, welche eine Zeit von einigen zehn Sekunden erfordert, um ungefähr den definitiven Wert (nach einem der gewöhnlichen Exponentialgesetze) zu erreichen.

6. Schluß. Die ausgeführten Versuche veranlassen uns, die Existenz des Voltaeffektes erster Art zu behaupten, d. h. die Existenz eines elektrostatischen Feldes im Dielektrikum um zwei in Kontakt gebrachte Isolatoren.

Der günstige Ausgang dieser Versuche bezieht sich auf den Kontakt zwischen einem festen und einem flüssigen Isolator. Während einerseits kein Grund besteht, weshalb das Verhalten des fest-flüssigen Kontaktes substantiell verschieden von dem des fest-festen Kontaktes sein soll, bin ich andererseits aus Mangel an den nötigen experimentellen Mitteln nicht imstande gewesen, das Experiment mit zwei festen Isolatoren zu versuchen.

Ich denke jedoch, daß das erhaltene Resultat schon an sich ein Argument von großer Bedeutung für die Kontakttheorie der Triboelektrizität darstellt.

Torino, Laboratorio di Fisica Sperimentale della R. Scuola di Ingegneria, Juli 1928.

Einfluß der Wasserhäute auf den Voltaeffekt.

Von **R. Deaglio** in Turin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1928.)

Die feuchten, gasförmigen, oberflächlichen Häute auf den Metallen verhalten sich wie Leiter zweiter Klasse. Durch Verdünnung oder Trocknung der umgebenden Luft gelingt es, den von diesen Häuten gezeigten Charakter von Leitern zweiter Klasse aufzuheben. Aber eine solche Veränderung der Häute führt nicht eine gleichzeitige merkliche Veränderung des Voltaeffekts zwischen beiden Metallen mit sich. Der bei gewöhnlicher Luft zwischen Metallen beobachtete Voltaeffekt kann daher nicht dem Vorhandensein feuchter Häute zugeschrieben werden, wie dies die chemische Theorie des Voltaeffekts annahm.

§ 1. Einleitung. Die Versuche von Millikan*, Hennings**, Dowling***, und ganz besonders die von Perucca****, beweisen die Existenz des Voltaeffekts im Vakuum bei Nichtvorhandensein oberflächlicher gasförmiger Schichten. Es bleibt jedoch das Verhalten dieser gasförmigen Schichten gegenüber dem Voltaeffekt wenig bekannt.

Bekanntlich glaubten viele Forscher, daß der Voltaeffekt zwischen zwei metallischen Leitern auf die Wirkung solcher feuchter, gasförmiger Häute zurückzuführen sei (De la Rive).

Auf Anregung von Perucca habe ich mir vorgenommen, die voltaische Wirkung der gasförmigen Häute einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, d. h. deren Einfluß auf den Voltaeffekt nach folgenden Darlegungen festzustellen.

Nach Rohmann† kann man mittels zweier Stücke (z. B. zweier Kugeln) aus verschiedenen Metallen, die bis auf eine Entfernung von wenigen mμ genähert werden, eine Säule herstellen. Man nimmt in der Tat an, daß die gasförmigen oberflächlichen Schichten eine solche Dicke haben und sich, übereinstimmend mit der chemischen Theorie des Voltaeffekts, wie Leiter zweiter Klasse verhalten.

Die EMK einer solchen Säule, die durch ein Elektrometer geringster Kapazität gemessen werden kann, hängt von der Entfernung der zwei Kugeln (Fig. 1) ab, und muß ein Maximum aufweisen, welches einer

* Phys. Rev. (2) **7**, 355, 1916.
** Ebenda (2) **4**, 128, 1914.
*** Ebenda (2) **25**, 812, 1925.
**** N. Cim. **23**, 105, 1922.
† Phys. ZS. **21**, 417 u. 699, 1920; ZS. f. Phys. **31**, 311, 1925.

gewissen Entfernung der Kugeln entspricht. Ein solcher Maximalwert kann als EMK der Säule:

Kupfer/Metall 1/Haut 1/Haut 2/Metall 2/Kupfer

angenommen werden.

Kurz gesagt, diese EMK mißt den Säuleneffekt der zwei Metalle 1 und 2.

Gleichzeitig mit diesem Experiment messe man in demselben Raume den Voltaeffekt nach der Methode des veränderlichen Kondensators zwischen zwei Scheiben aus demselben Metalle 1 und 2, welche wie die Kugeln bearbeitet und poliert sind.

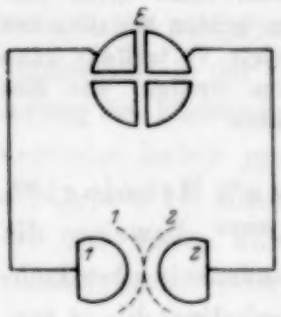


Fig. 1.

Wenn man den Raum, in welchem sich Säule und veränderlicher Kondensator befinden, trocknet oder darin Vakuum herstellt, muß der Versuch folgende Fragen lösen:

1. Wie verändert sich der Säuleneffekt, der offenbar den gasförmigen oberflächlichen Häuten, die als Leiter zweiter Klasse wirken, zuzuschreiben ist?

2. Wie verändert sich gleichzeitig der zwischen den beiden Metallen gemessene Voltaeffekt?

Die Beantwortung dieser Fragen erscheint mir von größter Wichtigkeit. Wenn sich tatsächlich Säuleneffekt und Voltaeffekt übereinstimmend veränderten, müßte man schließen, daß die feuchten oberflächlichen Häute die größte Bedeutung für den Voltaeffekt zwischen zwei Leitern erster Klasse in der Luft haben.

Wenn sich dagegen Säuleneffekt und Voltaeffekt in verschiedener Weise veränderten, hätte man ein neues Argument — außer dem aus den Versuchen von Millikan und Perucca abgeleiteten — gegen die chemische Theorie des Voltaeffekts.

§ 2. Experimentelle Anordnung. In Fig. 2 wird das die Apparatur für die Messungen enthaltende Gefäß schematisch dargestellt; es besteht aus einem doppelt T-förmigen Glasrohr mit konischen Schliffen und Quecksilberverschlüssen für Vakuumversuche. Der Zweig M enthält die Säulenvorrichtung, welche aus zwei Kugeln S_1, S_2 von 6 mm Durchmesser besteht, die von zwei Metallstäben L_1, L_2 am ebenfalls metallischen Stopfen T befestigt sind. Die Kugel S_2 wird von einem isolierenden Stück gehalten. Diese Kugel ist aus Silber, die Kugel S_1 aus Nickel; beide sind sorgfältig bearbeitet und poliert, um die Rauheiten an den gegenüberliegenden Flächen möglichst zu vermeiden.

Um die graduelle Annäherung der Kugeln in den durch die Dicke der oberflächlichen Schichten begrenzten Entfernungen zu gestatten, ist der Stab L_1 unten verlängert und trägt den Eisenkern N. Auf diesen Kern kann von außen ein Elektromagnet A wirken; die darauf ausgeübte Anziehungskraft verursacht die Biegung des Stabes L_1 und die entsprechende Annäherung der Kugel S_1 an die Kugel S_2. Mit solcher Vorrichtung, durch Veränderung des erregenden Stromes in dem Elektromagneten, ist es mir gelungen, die beiden Kugeln langsam einander zu

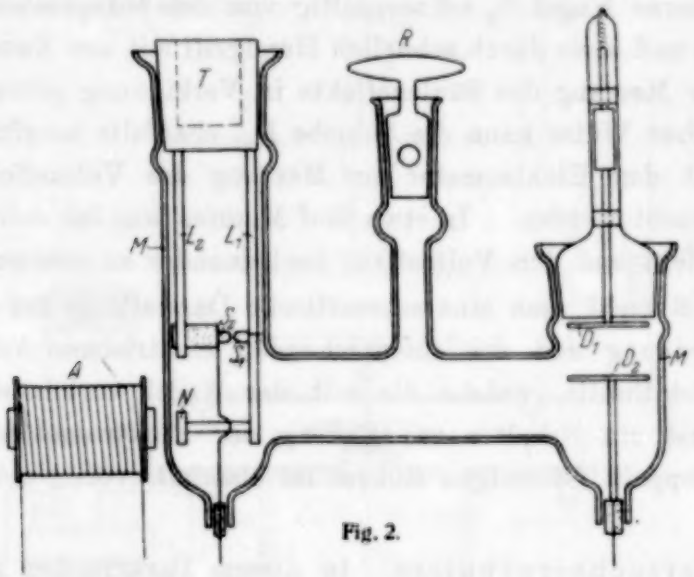


Fig. 2.

nähern; auf diese Weise konnte ich so kleine Verschiebungen erzeugen, wie die von Rohmann mit einer ganz verschiedenen Einrichtung erhaltenen.

Dieses System hat sich im ganzen Verlauf der Versuche wegen seiner Sicherheit und Regelmäßigkeit vorzüglich bewährt*.

Der Zweig M enthält den veränderlichen Kondensator; er besteht aus zwei ebenen Scheiben D_1 und D_2; D_1 war aus Nickel, D_2 aus Silber. Beide waren sorgfältig bearbeitet und poliert wie die Kugeln. D_1 ist beweglich durch eine elektromagnetische Vorrichtung, welche von außen die Annäherung oder die Entfernung der Scheiben gestattet. Diese Vorrichtung ist einer von Perucca** bei Messungen des Voltaeffekts in Vakuum verwendeten analog.

---

* Die dilatometrische Methode von Pélabon (Onde Électrique **69**, 403, 1927) hatte mir keine befriedigenden Resultate ergeben und wurde deshalb aufgegeben.

** Atti di Torino **57**, 81, 1922.

Das doppelt T-förmige Rohr hat im horizontalen Zweig einen geeigneten Hahn R zur Verbindung des Gefäßes mit der Molekularpumpe von Holweck, mit dem Trockengefäß oder mit der freien Luft.

Sowohl bei Messung des Säuleneffekts als auch bei Messung des Voltaeffekts habe ich das Peruccasche Elektrometer* benutzt, welches sich wegen seiner geringen Kapazität, seiner großen Einstellungsgeschwindigkeit und leichten Regulierung, als ganz besonders vorteilhaft erwiesen hatte.

Die silberne Kugel S_2 ist sorgfältig von dem entsprechenden Metallstabe isoliert und kann durch schnellen Handgriff mit der Nadel des Elektrometers zur Messung des Säuleneffekts in Verbindung gebracht werden.

In gleicher Weise kann die Scheibe D_2, ebenfalls sorgfältig isoliert, ihrerseits mit dem Elektrometer zur Messung des Voltaeffekts in Verbindung gebracht werden. In etwa fünf Minuten war ich daher imstande, den Säuleneffekt und den Voltaeffekt nacheinander zu messen.

In Fig. 3 sieht man eine schematische Darstellung der allgemeinen Versuchsanordnung und der entsprechenden elektrischen Verbindungen. G ist die Metallhülle, welche die mit der Nadel verbundenen Drähte schützt. I ist ein Schalter zur Erdung der Elektrometernadel. Das Innere des doppelt T-förmigen Rohres ist ebenfalls völlig elektrostatisch geschirmt.

§ 3. Versuchsergebnisse. In diesem Paragraphen gebe ich die Messungsresultate wieder: erstens in gewöhnlicher Luft, zweitens in sehr trockener Luft, drittens in verdünnter Luft bis zu einem Drucke von 10^{-6} mm Hg, wie man diesen mit der Molekularpumpe von Holweck erreichen kann.

Die hier wiedergegebenen Werte entsprechen einer der verschiedenen Reihen von Messungen. Obwohl in diesen Reihen die Werte des Voltaeffekts und des Säuleneffekts nicht immer genau mit den hier wiedergegebenen übereinstimmen, so hat doch jede Messungsreihe stets die folgenden Schlüsse bestätigt.

1. Gewöhnliche Luft. Das Gefäß steht durch den Hahn R in freier Verbindung mit der Außenluft.

Voltaeffekt, am veränderlichen Kondensator gemessen: 0,380 Volt.

Säuleneffekt: Bei Annäherung der Kugeln bis auf wenige mμ beobachtet man einen maximalen Ausschlag des Elektrometers, der einer EMK von 0,20 Volt entspricht.

* ZS. f. Phys. **49**, 604, 1928.

Der Gang dieser Messung des Säuleneffekts ist ganz regelmäßig; sehr geringe Änderungen des erregenden Stromes in dem Elektromagneten A, die durch ein System zweier parallel geschalteter Widerstände erhalten wurden, gestatten, den Wert des Säuleneffekts mit zunehmendem Abstand zwischen den beiden Kugeln zu verfolgen.

Das Messungsergebnis ist stets das folgende: Kein Ausschlag der Nadel, solange der Abstand zwischen den Kugeln einen gewissen Wert

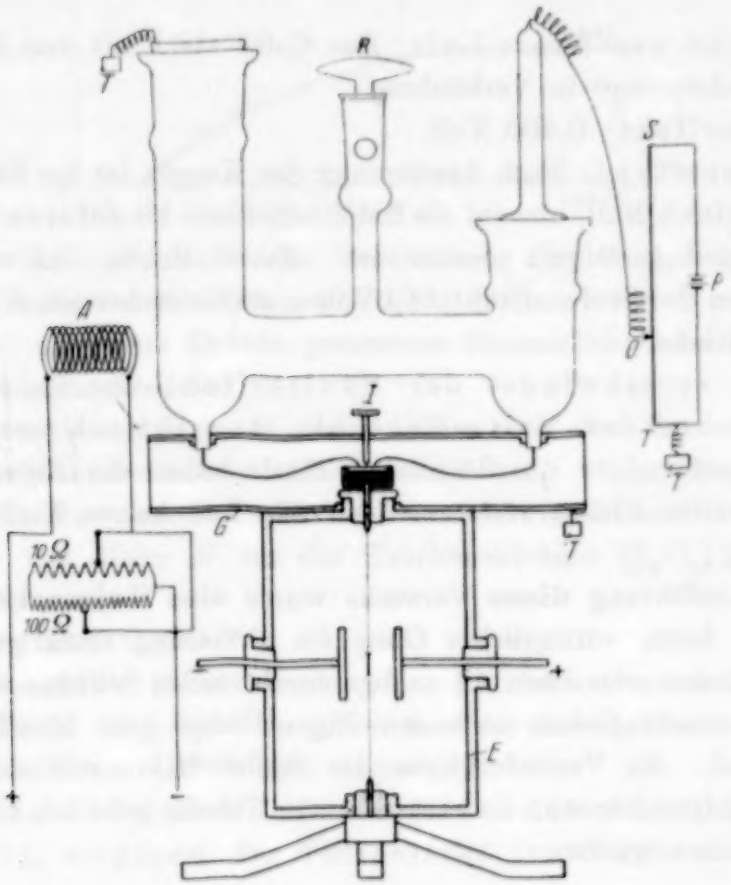


Fig. 3.

überschreitet; sobald dieser Abstand genügend klein ist, beginnt die Nadel um einige Teilstriche auszuschlagen. Die dieser ersten Phase entsprechende EMK beträgt etwa 0,05 Volt. Bei weiterer Annäherung der Kugeln springt die Nadel plötzlich bis zu ihrem maximalen Ausschlage, der der EMK von 0,20 Volt entspricht. Wenn der Abstand noch geringer wird, so nimmt der Nadelausschlag langsam ab, bis zu einer EMK von nur 0,01 Volt, endlich kehrt die Nadel plötzlich auf Null zurück, indem sie so den wirklichen metallischen Kontakt zwischen den Kugeln anzeigt.

Bei allen diesen Messungen war das Elektrometer immer auf die Empfindlichkeit von 0,005 Volt pro Skalenteil eingestellt.

Sowohl bei der Messung des Voltaeffekts wie bei der Messung des Säuleneffekts war die Silberscheibe oder die silberne Kugel mit dem Elektrometer in Verbindung; demgemäß hatten die dem Volta- und dem Säuleneffekt entsprechenden Ausschläge das entgegengesetzte Zeichen; daher war in beiden Fällen das Nickel gegenüber dem Silber elektropositiv.

2. Sehr verdünnte Luft: Das Gefäß steht mit dem Hahn R mit der Molekularpumpe in Verbindung.

Voltaeffekt: 0,400 Volt.

Säuleneffekt: Nach Annäherung der Kugeln ist der Elektrometerausschlag gleich Null, obwohl die Empfindlichkeit bis auf etwa 0,0005 Volt pro Skalenteil gesteigert worden ist. Es ist sicher, daß unter diesen Bedingungen der Säuleneffekt 0,001 Volt nicht überschreitet, d. h. praktisch gleich Null ist.

Also: verschwindet der Säuleneffekt im Vakuum vollständig, aber der Voltaeffekt bleibt praktisch unverändert.

Die gasförmigen oberflächlichen Häute haben die Eigenschaft von Leitern zweiter Klasse verloren, doch dies hat keinen Einfluß auf den Voltaeffekt.

Zur Ausführung dieses Versuchs wurde eine Holwecksche Pumpe verwendet, deren vorzüglicher Gang die Erzielung eines guten Hochvakuums garantiert. Aber um zu dem vorstehenden Schlusse zu gelangen, ist die Verwendung einer so hochwertigen Pumpe ganz überflüssig.

Ich habe die Veränderungen des Säuleneffekts mit abnehmendem Drucke verfolgen können. In nachstehender Tabelle gebe ich die Resultate eines Versuches wieder.

Druck in mm Hg	EMK in Volt	Druck in mm Hg	EMK in Volt
740	0,18	148	0,11
300	0,18	136	0,105
280	0,18	124	0,095
255	0,16	100	0,07
232	0,15	81	0.045
214	0,14	65	0,02
194	0,13	26	0,000
177	0,125	19	0,000

Die Tabelle, oder noch besser die entsprechende Kurve, zeigt, daß, während der Voltaeffekt den Wert von etwa 0,390 Volt unverändert

bewahrt, der Säuleneffekt von 280 mm Hg an eine allmähliche Abnahme bis auf Null zeigt.

Wir kommen daher leicht zu dem Schlusse, daß der Säuleneffekt bei demjenigen Drucke verschwindet, bei welchem infolge der Verdünnung

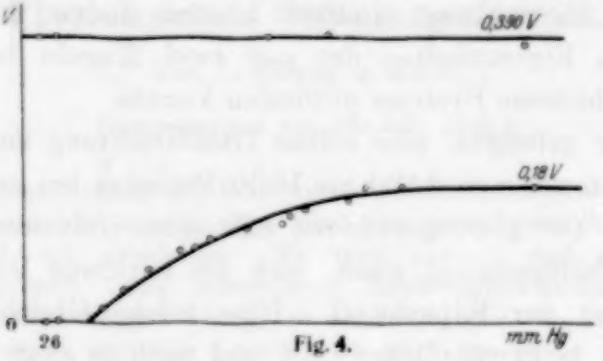


Fig. 4.

der umgebenden Luft die rasche Verdunstung des in den gasförmigen Häuten kondensierten Wassers ermöglicht wird.

Der bei normalem Drucke gemessene Säuleneffekt ist einer solchen Feuchtigkeit zuzuschreiben.

Zur Bestätigung dieses Schlusses kann man den Versuch in ganz trockener Luft bei normalem Druck wiederholen.

3. Ganz trockene Luft bei normalem Druck. Das Gefäß steht durch den Hahn R mit der Trockensubstanz (P_2O_5) 24 Stunden lang in Verbindung.

Voltaeffekt: 0,390 Volt.

Säuleneffekt: Kein Ausschlag des Elektrometers bei Annäherung der zwei Kugeln. Auch bei diesem Versuch war das Elektrometer auf die Empfindlichkeit von 0,0005 Volt eingestellt.

Also: In trockener Luft verschwindet der Säuleneffekt vollständig, wogegen der Voltaeffekt praktisch unverändert bleibt.

Der allgemeine Schluß ist also sehr bestimmt: Die zur Erzeugung des Säuleneffekts nötige Feuchtigkeit der gasförmigen oberflächlichen Häute hat keinen merklichen Einfluß auf den Voltaeffekt.

§ 4. Einige dieser Versuche finden ihre Bestätigung in den Beobachtungen von Rohmann im Laufe seiner Untersuchungen über die Leitfähigkeit sehr dünner elektrischer Schichten.

Beiläufig berichtet Rohmann, daß er einen Säuleneffekt von einigen Zehntel Volt beobachtet habe, und daß dieser Effekt den feuchten Gashäuten der Metalle zuzuschreiben sei; dieser Effekt verschwand bei Erzeugung eines Vakuums von etwa 20 mm Hg.

Das von mir gefundene Resultat stimmt also mit dem schon von Rohmann in einer Untersuchung zu anderen Zwecken angegebenen überein.

Weiter habe ich einen anderen Beweis von dem guten Gange meiner experimentellen Einrichtung erhalten können, indem ich ebenfalls die gleichrichtenden Eigenschaften des aus zwei Kugeln im Abstand von wenigen $m\mu$ gebildeten Systems auffinden konnte.

Es ist mir gelungen, eine solche Gleichrichtung unter Anwendung eines Wechselstromes von 2400 bis 1600 Perioden bei normalem Drucke zu beobachten. Der gleichgerichtete, mit einem Galvanometer gemessene Strom war verhältnismäßig stark, und die Richtung war die von der Nickelkugel nach der Silberkugel. Eine solche Gleichrichtung erhält man regelmäßig in gewöhnlicher Luft und auch in ganz trockener Luft; in sehr verdünnter Luft wird die Gleichrichtung noch beobachtet, ist jedoch nicht mehr regelmäßig; die Gleichrichtung verändert ohne offenbaren Grund nicht nur ihre Stärke, sondern auch ihre Richtung.

Diese Arbeit wurde im physikalischen Institut der „R. Scuola Ingegneria“ zu Torino ausgeführt. Herrn Professor Perucca spreche ich meinen herzlichen Dank für seine Hilfe aus.

Torino, Juli 1928.

Über eine mögliche Verallgemeinerung der Planckschen Strahlungsformel.

Von **L. Strum** in Kiew.

(Eingegangen am 26. Juli 1928.)

Mittels einer Reihenzerlegung der Wahrscheinlichkeitsfunktionen für die Absorption bzw. Emission eines Lichtquants wird eine verallgemeinerte Form der Planckschen Strahlungsformel abgeleitet. Es wird gezeigt, daß der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit eines elementaren Strahlungsumwandlungsprozesses bei allgemeineren Voraussetzungen gültig ist als diejenigen, die der Ableitung der Planckschen Formel zugrunde liegen. Es wird ein neuer Ausdruck für den Koeffizienten des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes abgeleitet, der eine Abweichung des experimentellen Wertes des Koeffizienten vom theoretischen verständlich machen könnte.

In einer früheren Abhandlung* habe ich versucht, eine Ableitung des Einstein-Ehrenfestschen Ausdruckes für die Wahrscheinlichkeit eines Strahlungsumwandlungsprozesses zu geben, die von speziellen Hypothesen über die Vorgänge bei der Emission oder Absorption eines Lichtquants frei wäre. Aus diesem Ausdruck bekommt man, wie bekannt, mittels des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes die Plancksche Formel. Diese Ableitung kann folgendermaßen verallgemeinert werden.

Nehmen wir an, daß die Wahrscheinlichkeiten für die Absorption bzw. die Emission eines Lichtquants $h\nu$ Funktionen der Strahlungsdichte ϱ, $F(\varrho)$ bzw. $f(\varrho)$ sind, die nach den Potenzen von ϱ zerlegt werden können, und setzen wir diesmal auch die Glieder zweiter Ordnung in Rechnung. Dann bekommen wir

$$F(\varrho) = A + B\varrho + C\varrho^2, \tag{1}$$

$$f(\varrho) = a + b\varrho + c\varrho^2. \tag{2}$$

Es muß $A = 0$ sein, da $F(0) = 0$ ist.

Für ein anderes Quant $h\nu_1$ kann man ähnliche Formeln mit Indizes schreiben.

Aus der Bedingung des thermischen Gleichgewichts:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}}(B\varrho + C\varrho^2)(a_1 + b_1\varrho_1 + c_1\varrho_1^2) = e^{\frac{h\nu_1}{kT}}(B_1\varrho_1 + C_1\varrho_1^2)(a + b\varrho + c\varrho^2), \tag{3}$$

* L. Strum, ZS. f. Phys. **31**, 866, 1925 (später als „l. c." bezeichnet).

bekommen wir

$$\frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}(B\varrho + C\varrho^2)}{a + b\varrho + c\varrho^2} = D, \tag{4}$$

wo D eine Konstante ist.

Nehmen wir wie früher an, daß*

$$B = b, \qquad C = c, \qquad D = 1, \tag{5}$$

und finden die Lösung für ϱ aus der Gleichung (4), so bekommen wir

$$\varrho = \frac{\frac{a}{b}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{\left(\frac{a}{b}\right)^2 \cdot \frac{c}{b}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}, \tag{6}$$

indem wir die Glieder dritter und höherer Ordnungen vernachlässigen.

Das erste Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung ergibt die rechte Seite der Planckschen Formel, wenn wir nach Einstein annehmen, daß

$$\frac{a}{b} = \alpha\nu^3, \tag{7}$$

wo

$$\alpha = \frac{8\pi h}{c^3}. \tag{8}$$

Das zweite Glied in (6) bietet eine Ergänzung der Planckschen Formel, wobei die Gleichung (6) jedenfalls folgenden Bedingungen genügen soll: 1. dem Wienschen Gesetz; 2. bei kleinen Werten von ν/T muß die Formel (6) in die Rayleigh-Jeanssche Formel übergehen. Diese beiden Bedingungen werden erfüllt, wenn wir annehmen, daß

$$\frac{c}{b} = \frac{\gamma}{T^3},$$

wo γ eine Konstante ist. Dann bekommt die Gleichung (6) die folgende Form:

$$\varrho = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{\beta\frac{\nu^6}{T^3}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}, \tag{9}$$

wo β eine Konstante ist.

Setzen wir den Wert (9) in den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit eines elementaren Prozesses

$$dW = (b\varrho + c\varrho^2)(a_1 + b_1\varrho_1 + c_1\varrho_1^2)\,dt \tag{10}$$

* Vgl. A. Einstein und P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923.

ein, so bekommen wir die Gleichung

$$dW = \frac{a\,a_1\,e^{\frac{h\nu_1}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)\left(e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1\right)}\,dt, \tag{11}$$

welche mit der Gleichung (16), l. c., vollkommen identisch ist.

Man kann sogar beweisen, daß die Gleichung (11) bei allgemeineren Voraussetzungen gültig ist als die, welche der Formel (10) oder der Einstein-Ehrenfestschen Formel [siehe Gleichung (1), l. c.], aus welch letzterer die Plancksche Formel abgeleitet wird, zugrunde liegen.

Nehmen wir nämlich allgemein an, daß

$$dW = \varphi(\varrho)\,[a_1 + \varphi_1(\varrho_1)]\,dt, \tag{12}$$

wo

$$\varphi(0) = 0, \qquad \varphi_1(0) = 0$$

und a bzw. a_1 die Wahrscheinlichkeit der spontanen Emission eines Quants $h\nu$ bzw. $h\nu_1$ bezeichnen, so bekommen wir aus der Bedingung des thermischen Gleichgewichts:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}}\varphi(\varrho)\,[a_1 + \varphi_1(\varrho_1)] = e^{\frac{h\nu_1}{kT}}\varphi_1(\varrho_1)\,[a + \varphi(\varrho)], \tag{13}$$

folgende Gleichungen:

$$\varphi(\varrho) = \frac{a}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}; \qquad \varphi_1(\varrho_1) = \frac{a_1}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}}-1}. \tag{14}$$

Setzen wir die Werte (14) in (12) ein, so bekommen wir die Gleichung (11).

Ob die verallgemeinerte Plancksche Formel (9) einen physikalischen Sinn hat, könnte mittels genauer experimenteller Messung des Koeffizienten im Stefan-Boltzmannschen Gesetz geprüft werden, denn die Formel (9) ergibt einen neuen Wert dieses Koeffizienten.

Wir haben nämlich für die totale Strahlungsdichte

$$u = \int_0^\infty \varrho\,d\nu = \alpha\int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\,d\nu + \frac{\beta}{T^3}\int_0^\infty \frac{\nu^6}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^2}\,d\nu. \tag{15}$$

Das erste Integral ist gleich *

$$6\left(\frac{kT}{h}\right)^4\frac{\pi^4}{90}.$$

* M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, S. 183. (4. Aufl.)

Das zweite Integral kann mittels Zerlegung in eine Reihe und partieller Integration berechnet werden. Wir bekommen

$$\int_0^\infty \frac{\nu^6 d\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \int_0^\infty \nu^6 \cdot e^{-\frac{(i+1)}{kT} h\nu} d\nu = 6! \left(\frac{kT}{h}\right)^7 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i}{(i+1)^7}.$$

Die letzte Summe kann in zwei Summen:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i}{(i+1)^7} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^6} - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^7} = 1{,}017\,343 - 1{,}008\,349,$$

die von Stieltjes* ausgerechnet sind, zerlegt werden.

Die Gleichung (15) bekommt dann die Form

$$u = \left(\frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} + \frac{6{,}475\,68\, k^7}{h^7} \beta\right) T^4. \tag{16}$$

Das erste Glied in den Klammern ergibt den Koeffizienten des Boltzmannschen Gesetzes, wie er aus dem Planckschen Gesetz ausgerechnet wird. Wäre der experimentelle Wert des Koeffizienten etwa verschieden, so könnte man die Konstante β der Gleichung (9) berechnen.

Leider fehlen bis jetzt noch für den Koeffizienten der Formel von Stefan-Boltzmann genügend genaue Werte, und die äußerst sorgfältigen Messungen, die zurzeit in der Physikalisch-Technischen-Reichsanstalt durchgeführt werden, sind noch nicht beendet. Doch liegen schon Zahlenwerte vor, die für eine angenäherte Auswertung benutzt werden können, worauf mich in liebenswürdiger Weise Herr Prof. R. Ladenburg gelegentlich einer persönlichen Unterhaltung aufmerksam machte.

Die gesamte Energie S, die von 1 cm² eines schwarzen Körpers in 1 sec ausgestrahlt wird, ist gleich:

$$S = \frac{uc}{4} = \sigma T^4. \tag{17}$$

Ladenburg zeigte, daß der mittlere Wert von σ nach den neuesten Messungen gleich $(5{,}77 \pm 0{,}06) \cdot 10^{-5}$ ist, während sich für den theoretischen Wert die Größe $(5{,}715 \pm 0{,}009) \cdot 10^{-5}$ ergibt. Dieser Zahlenunterschied kann für die Auswertung der Größenordnung des zweiten Gliedes der verallgemeinerten Planckschen Formel (9) verwendet werden. Wir formen diese Formel um, indem wir von der Dichte ϱ_ν für die Strahlungsfrequenz ν zur Intensität E_λ für die Strahlungswelle λ übergehen, zwischen denen die bekannte Beziehung

$$E_\lambda = \frac{c^2}{8\pi\lambda^2} \varrho_\nu \tag{18}$$

* T. S. Stieltjes, Acta Mathem. **10**, 299, 1887.

besteht. Wir haben dann:

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)} + \frac{c_3}{T^3 \lambda^8 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)^2}, \tag{9a}$$

wo c_1 und c_2 die bekannten Konstanten der Planckschen Formel sind und c_3 eine dritte Konstante ist, welche aus der Differenz zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Wert des Koeffizienten σ berechnet werden kann.

Diese Differenz bezeichnen wir mit $\Delta\sigma$ und nehmen sie gleich $0{,}06 \cdot 10^{-5}$ an. Auf Grund von (18) und (19) haben wir:

$$c_3 = \frac{\beta c^8}{8\pi}. \tag{19}$$

Daraus und aus den Formeln (16) und (17) folgt:

$$c_3 = \frac{1}{2\pi \cdot 6{,}475\,68} \left(\frac{hc}{k}\right)^7 \cdot \sigma \Delta. \tag{20}$$

Setzen wir die entsprechenden Zahlenwerte für $h, c, k, \Delta\sigma$ ein, so erhalten wir:

$$c_3 = 1{,}82 \cdot 10^{-7}.$$

Kiew, Physikalisches Forschungskatheder.

Über den Umkehrpunkt zweiter Ordnung. (Bestimmung von T_0-Werte.)

(Zweite Mitteilung.)

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1928.)

§ 1. Verschiedene Methoden zur Berechnung der absoluten Temperatur. § 2. Die absolute „thermodynamische" Temperatur und die absolute Temperatur der „idealen" Gasskale. § 3. Die Bestimmung der Fehlergrenzen.

Es werden 1. auf Grund des reziproken Theorems mit Hilfe einer thermometrischen Annahme die Identität $\psi = T$ bewiesen, 2. auf Grund der Beziehung

$$\left[\frac{1}{\alpha_m}(1+0{,}0133\,\mu_m)\right]_{\text{Luft}} < T_0 < \left[\frac{1}{\alpha_m}(1+0{,}0130\,\mu_m)\right]_{H_2}$$

die Grenzen von T_0 in dem Gebiet der Drucke von 1 Atm. bis zum Umkehrpunkt zweiter Ordnung berechnet und 3. der absolute Fehler Δt bei dem erhaltenen Näherungswert $T_0 = 273$ auf Grund der thermodynamischen Hauptsätze in Verbindung mit den Versuchen von Joule und Thomson entweder mit Hilfe der Interpolation zu $\Delta t < 0{,}1^0$ C, oder, abgesehen von der Interpolation, auf Grund der Eigenschaften des Umkehrpunktes zweiter Ordnung zu $\Delta t < 0{,}8^0$ C bzw. $\Delta t < 0{,}4^0$ C bestimmt.

§ 1. Die allgemeinen Grundlagen der experimentell-theoretischen Bestimmung der absoluten Temperatur sind von Clausius*, Joule und Thomson, Jochmann**, Rankine***, Rose-Innes****, Weinstein†, Planck, Henning und Heuse, Chappius, Berthelot, Born†† u. a.††† entwickelt††††. Die Rechnungen können mit Hilfe der folgenden beiden Methoden durchgeführt werden:

---

* R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1876—1891.

** E. Jochmann, Schlömilchsche ZS. f. Math. u. Phys. **5**, 24 u. 96, 1860.

*** W. Rankine, Trans. Roy. Soc. Edinburgh **20**, 561, 1853.

**** J. Rose-Innes, Phil. Mag. **45**, 227, 1898; **50**, 251 und **2**, 130, 1901.

† B. Weinstein, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901—1908, Bd. II, S. 13, 1903. Vgl. auch Metronom. Beitr. d. Norm. Eich.-Komm. **3**, 64—91, 1881.

†† M. Born, Phys. ZS. **22**, 218, 249 und 282, 1921. Vgl. auch C. Caratheodory, Math. Ann. **61**, 355, 1909.

††† Siehe z. B. G. Lehfeldt, Phil. Mag. **45**, 363, 1898.

†††† Im übrigen vgl. erste Mitteilung, ZS. f. Phys. **49**, 270, 1928.

1. Auf Grund des zweiten Hauptsatzes in Verbindung mit der Erfahrung (sogar einschließlich mit derjenigen über Strahlungsvorgänge).

2. Aus experimentellen Messungen der Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten der wirklichen Gase („Extrapolationsmethode").

Bei diesen beiden Methoden spielt die Abhängigkeit der Ausdehnungs bzw. Spannungskoeffizienten der Gase vom Druck eine wesentliche Rolle, und zwar für $p < 1$ Atm. bei der Extrapolationsmethode und für $p > 1$ Atm. bei einer Methode, die zur Kategorie (1) gehört (also auf dem zweiten Hauptsatz begründet ist), sich aber prinzipiell von den alten Methoden unterscheidet*. Diese sogenannte „Interpolationsmethode" ist hier in Verbindung mit einer anderen, mit den Eigenschaften des Umkehrpunktes zweiter Ordnung verknüpften Methode behandelt.

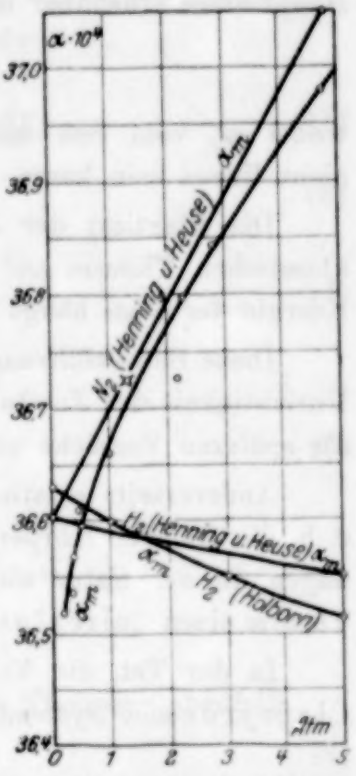


Fig 1. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α_m nach Regnault (○) und Chappius (□) für Luft, nach Henning und Heuse für N_2 und H_2 und nach Holborn für H_2.

Obwohl einige Forscher für T_0 (die absolute Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes) fünf-, sechs-, und sogar siebenstelligen Zahlen (vgl. § 3, Tabelle 1) angeben, so ist doch diese Genauigkeit recht illusorisch.

Im folgenden wird nämlich ein Versuch gemacht, die Fehlergrenzen bei der Berechnung der absoluten Temperatur auf Grund des zweiten Hauptsatzes zu bestimmen.

§ 2. Es sei t^0C die gewöhnliche „konventionelle" (nach Weinstein) oder „empirische" (nach Born) Temperatur, T die absolute Temperatur der idealen Gasskale, d. h.

$$T = \frac{1}{\alpha} + t, \tag{1}$$

* Der Unterschied läßt sich schon dadurch illustrieren, daß z. B. nach Weinstein (Metronom. Beitr. d. Norm. Eich.-Komm. **3**, 64, 1881)

$$[T_0]_{\text{Luft}} = 273{,}114, \quad [T_0]_{CO_2} = 274{,}060$$

und nach Berthelot (Trav. et Mém. Bur. intern. **13**, 1907)

$$[T_0]_{\text{Luft}} = 273{,}19, \quad [T_0]_{H_2} = 273{,}05,$$

was prinzipiell der Beziehung (27) widerspricht (a. a. U.).

wobei α der konstante Ausdehnungskoeffizient des idealen Gases ist, ψ die absolute thermodynamische Temperatur, die auf Grund des zweiten Hauptsatzes erkennbar ist; wir setzen

$$\psi = \varphi(t),$$

wobei φ, vom rein mathematischen Standpunkte aus, im allgemeinen nicht linear sein kann.

Die Identität der absoluten Temperatur T und von ψ ist in der klassischen Theorie auf Grund des Jouleschen Gesetzes: „die innere Energie der Gase hängt bloß von der Temperatur ab", beweisbar.

Diese Beweisführung bietet aber die folgenden Schwierigkeiten. Die Unrichtigkeit des Jouleschen Gesetzes wurde für wirkliche Gase durch die späteren Versuche von Joule und Thomson nachgewiesen.

Andererseits existieren die sogenannten Systeme von Clapeyron, d. h. die fiktiven Körper, die der Gleichung $pv = RT$ vollständig genügen, in der Natur nicht. Diese Stelle bildet vielmehr in der alten Theorie einen „circulus vitiosus".

In der Tat, die Vollständigkeit des Jouleschen Gesetzes ist für Clapeyronsche Systeme nur unter der Bedingung

$$\psi = T$$

beweisbar. Die Identität $\psi = T$ ist aber für diese Systeme nur auf Grund des Jouleschen Gesetzes möglich.

Die molekular-kinetischen Vorstellungen können hier keine Anwendung finden, weil man die gravitationsfreien materiellen Teilchen a priori als nicht existierend betrachten muß*.

Die Verträglichkeit der Bedingung

$$\Gamma = 0,$$

falls $C_v = f(t)$ ist, mit der Erfahrung** läßt sich nur auf Grund des reziproken Theorems*** erklären.

Es scheint, daß man auch einen lückenlosen Beweis der Identität $\psi = T$ nur mit Hilfe dieses Theorems durchführen könne.

---

* Von diesem Gesichtspunkte aus sind vielmehr die van der Waalsschen Systeme brauchbar (a. a. U.).

** ZS. f. Phys. **30**, 376, 1924.

*** Ebenda, S. 372.

Einerseits haben wir im allgemeinen für die Änderung der inneren Energie bei zwei unabhängigen Parametern, z. B. v und t,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v dt + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t dv$$

oder

$$dU = C_v dt + (l_t - Ap)\, dv, \tag{2}$$

wobei

$$l_t = A\psi \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{dt}{d\psi} \tag{3}$$

und

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_t = A\psi \left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right)_v \frac{dt}{d\psi} \tag{4}$$

ist. Für Systeme von Clapeyron ist

$$pv = R\left(\frac{1}{\alpha} + t\right), \tag{5}$$

also wir erhalten aus (4)

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_t = 0$$

und folglich

$$C_v = f(t).$$

Andererseits muß auf Grund des reziproken Theorems ebenfalls

$$U = F(t) \tag{6}$$

sein. Hiermit ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0,$$

was, mit Rücksicht auf (2) und (3), ergibt

$$p = \psi \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{dt}{d\psi} \tag{7}$$

oder, in Verbindung mit (5),

$$\frac{d\psi}{\psi} = \frac{dt}{t + \frac{1}{\alpha}} \tag{8}$$

und integriert

$$\psi = e^N T, \tag{9}$$

wobei N eine Integrationskonstante bedeutet.

Es ist also ein sehr wichtiger Umstand, daß das reziproke Theorem sich aus dem zweiten Hauptsatze nicht formal, sondern nur in Verbindung mit der sogenannten „Existenzbedingung“

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t < 0$$

ergibt, und zwar gilt es für reelle Körper und Zustände, sowie für das Gebiet der physikalischen Fiktionen, deren Existenz in der Natur möglich ist.

Obgleich das „idealisierte", d. h. nur auf Systeme von Clapeyron erstreckte Joulesche Gesetz [Gleichung (6)] eine unmittelbare Folge des reziproken Theorems ist, stellt es doch kein Kriterium für die physikalische Realität dar.

Die van der Waalssche Zustandsgleichung läßt sich auch in der Rechnung anwenden. In diesem Falle muß man die innere Energie auf Grund der allgemeinen mechanischen Vorstellungen (z. B. Potentialtheorie) berechnen. Diese Verfahren haben aber vom physikalischen Standpunkte aus keine Beweiskraft, weil die van der Waalssche Zustandsgleichung auch ein nicht reelles, und zwar qualitativ mit der Erfahrung divergierendes Gebiet einschließt. Das kann man auch in der Weise ausdrücken, daß für van der Waalssche Systeme die notwendige Bedingung der physikalischen Realität, z. B. in der Form des reziproken Theorems, nicht erfüllt ist*.

Aus der Gleichung (9) folgt, daß die absolute thermodynamische Temperatur ψ und diejenige der idealen Gasskale proportional sind, d. h. diese Skalen sind überhaupt verschieden und haben nur die gemeinsame Nullstelle. Es seien bzw. ψ_1, ψ_0 und T_1, T_0 die absoluten Temperaturen des normalen Siede- und Gefrierpunktes des Wassers.

Wir können einen hundertsten Teil der Differenz $\psi_1 - \psi_0$, d. h.

$$\frac{\psi_1 - \psi_0}{100}$$

als einen Grad der neuen ψ-Skale wählen. Das wird aber rein mathematisch offenbar kein Grad nach der Celsiusskale, d. h.

$$\frac{\psi_1 - \psi_0}{100} \neq \frac{t_1 - t_0}{100} \quad \text{und} \quad \frac{\psi_1 - \psi_0}{100} \neq \frac{T_1 - T_0}{100},$$

solange wir $e^N \neq 1$ annehmen**.

---

* ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926.

** Diese Schwierigkeit ist auch bei der Bornschen Betrachtungsweise (Phys. ZS. **22**, 218, 249, 282, 1921) nicht vermieden.

Es ist nämlich nach Born

$$pv = F(t) = RT$$

und

$$\psi = C \cdot F(t),$$

somit

$$\psi = e^N T,$$

wobei

$$N = \lg (RC)$$

Also die Identität

$$\psi = T \tag{10}$$

ist eine Folge der Annahme

$$N = 0 \quad \text{bzw.} \quad e^N = 1.$$

Diese Annahme ist keine Forderung der Mathematik oder des zweiten Hauptsatzes selbst, sondern der Grundlagen der Thermometrie, nach welcher der hundertste Teil des Temperaturintervalls zwischen dem Gefrier- und Siedepunkt des Wassers beim Atmosphärendruck als 1° C bezeichnet ist. Diese Begriffsbildung stimmt mit der Annahme, daß $\psi = \varphi(t)$ eine lineare Funktion ist, überein. Schließlich haben wir drei Temperaturskalen:

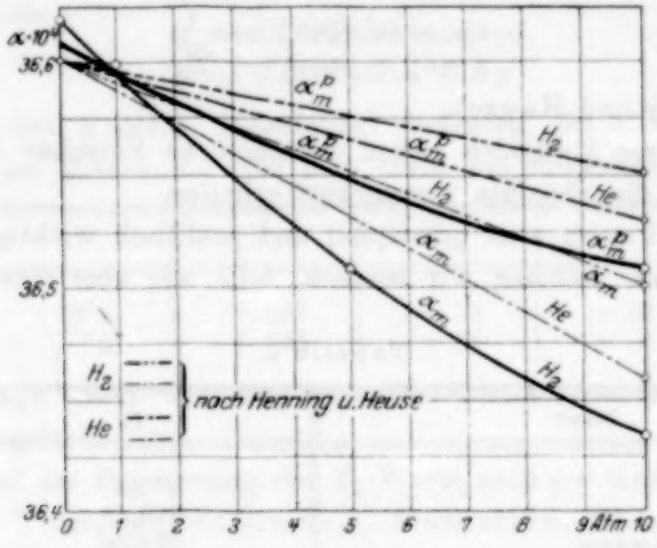


Fig. 2.

Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α_m und α_m^p nach Holborn für H_2 ——.

T, ψ und t, zwischen denen nur zwei Zusammenhänge, (1) und (10), bestehen. Wir können also eine dieser Skalen, z. B. t, willkürlich wählen und z. B. in ° C messen.

Die beiden übrigen Skalen lassen sich dann mit Hilfe der Gleichungen (1) und (10) eindeutig bestimmen. Damit ist aber nur ein Teil der Probleme gelöst.

---

ist. Das Gleichsetzen $RC = 1$ ist darin nur aus dem Grunde möglich, daß man schon bei der Bornschen Begriffsbestimmung der absoluten Temperatur,

$$\psi = Ce^{\int g(t)\,dt},$$

wobei

$$g(t) = \frac{d \lg F(t)}{dt}$$

ist, die Konstante C als von der Integrationskonstante in dem Exponenten abhängig betrachten kann und hiermit C im allgemeinen ganz willkürlich ist.

§ 3. Der zweite Teil der behandelten Frage besteht in der Berechnung der annähernden Werte der absoluten Temperatur beim nach Willkür gewählten Körperzustande, z. B. beim Wassergefrierpunkte unter Atmosphärendruck, und in der Bestimmung der Fehlergrenzen für den berechneten Näherungswert. Zur Lösung dieser Aufgabe kann man zwei verschiedene Wege einschlagen (vgl. § 1).

1. Bei den thermodynamischen Methoden, die eine praktische Bedeutung haben, spielt der Joule-Thomsoneffekt (JTE) eine wesentliche Rolle (Weinstein, Planck).

2. Bei der Extrapolationsmethode geht man von der Gleichung

$$\lim_{p=0} \alpha = \lim_{p=0} \beta = \frac{1}{T_0}$$

aus (Henning und Heuse).

Nach diesen Methoden haben verschiedene Forscher die Werte der Tabelle 1 für die absolute Temperatur erhalten.

Hier tritt noch eine prinzipiell und praktisch wichtige Frage nach dem Fehler auf, welchen wir machen, falls wir eine dieser Zahlen als

Tabelle 1.

Name	T_0	Jahr
Rankine	274,6	1853
Jochmann	274,48	1860
Joule und Thomson	273,68	1862
Weinstein	273,5791 und 273,3944	1903
Chappius u. D. Berthelot	273,079	1913
Henning und Heuse	273,19	1921
M. Planck	273,20	1927

einen annähernden Wert der absoluten Temperatur des normalen Wassergefrierpunktes wählen.

In § 2 wurden die Gründe der Identität $\psi = T$ erklärt.

Existierte nun ein „ideales" Gas in Wirklichkeit, so könnte man den konstanten Ausdehnungs- bzw. Spannungskoeffizienten experimentell bestimmen; dann wären die Fehler bei der aus ihm berechneten Temperatur T mit den Fehlern der Messungen identisch.

In der Natur existieren aber keine idealen Gase, somit muß man bei der Berechnung nach der Extrapolationsmethode die Veränderlichen α_m und β_m für wirkliche Gase bei Drucken $p > 0$ (etwa zwischen 760 und 1000 mm Hg) messen und daraus z. B. unter der Annahme, daß bei hinreichender Verdünnung sich das wirkliche Gas dem idealen Verhalten

annähert*, mit Hilfe einer Extrapolation die Werte α_0 und β_0 für $p = 0$ suchen **.

Es liegt also kein Grund vor, die fraglichen Fehlergrenzen der T- bzw. ψ-Werte mit den Genauigkeitsgrenzen dieser experimentellen Messungen zu identifizieren.

Bei den experimentell-theoretischen Untersuchungen von Chappius und Berthelot *** kommt diese Frage nicht in Betracht.

Henning und Heuse **** haben eine mit dem zweiten Hauptsatze verträgliche Bearbeitung der verschiedenen Beobachtungsresultate durchgeführt und die Ergebnisse für nicht zu hohe Drucke zu den Extrapolationsformeln

$$\alpha = 0{,}0036604 + ap,$$
$$\beta = 0{,}0036604 + bp$$

vereinigt, wobei a und b Konstanten bedeuten, die sich nur mit der Natur der Gase ändern und für p in mHg die folgenden Werte haben:

	N_2	H_2	He
$10^7 a$	+ 127	− 12	− 19
$10^7 b$	+ 134	+ 17	− 4

Die Frage nach den Fehlergrenzen bleibt aber auch bei diesen Forschern ungelöst.

Auch bei der Berechnung der T_0-Werte nach der thermodynamischen Methode bei Thomson, Jochmann, Weinstein, Planck u. a. bleibt diese Frage faßt vollständig offen. M. Planck † hat zur Berechnung der T_0-Werte die thermodynamische Invariante ††

$$I = \int_{T_1}^{T_2} w_x \, dS = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt}{v + \frac{C_p}{A}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \lg \frac{T_2}{T_1}$$

angewandt, wobei $w_x = \frac{1}{C_x}$ die augenblickliche Wärmeempfindlichkeit bei dem bestimmten x-Prozeß bedeutet.

---

* Man kann übrigens auch ohne diese Annahme vorgehen. (Siehe z. B. M. Jakob, Ann. d. Phys. **55**, 541, 1918.)

** Vgl. z. B. F. Henning und H. Heuse (a. a. O. erste Mitteilung).

*** l. c. (erste Mitteilung).

**** l. c.

† l. c. (erste Mitteilung).

†† ZS. f. Phys. **28**, 371, 1924.

Für Gase erhielt er

$$I_0 = \int_0^{100} \frac{\alpha_m \, dt}{1 + \alpha_m t + \frac{C_p}{A v_0} \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J},$$

und er hat die absolute Temperatur T_0 des normalen Wassergefrierpunktes gemäß der Gleichung

$$T_0 = \frac{100}{e^{I_0} - 1}$$

nur für ideale Gase berechnet. Diese höchst interessanten und theoretisch wichtigen Betrachtungen führen aber für wirkliche Gase zu etwas mühsamen und nicht unentbehrlichen Rechnungen. Planck dividiert

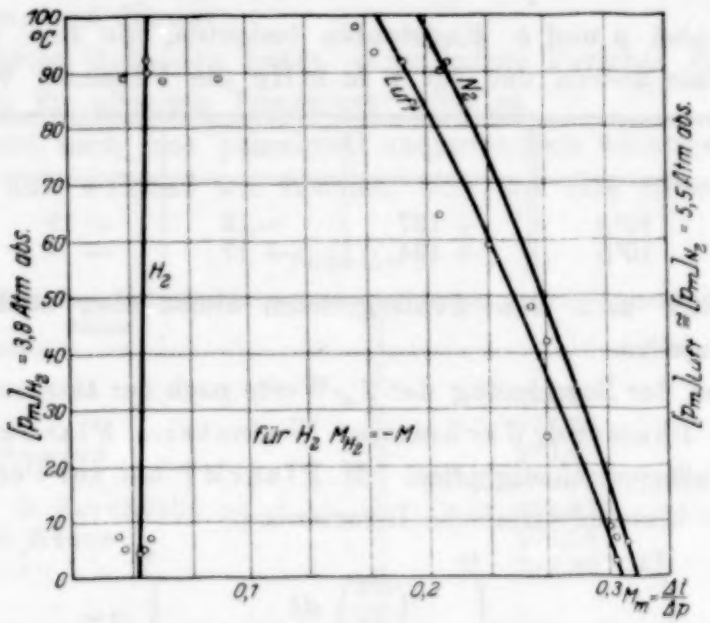


Fig. 3. $\mu_m = \frac{\Delta t}{\Delta p}$ nach Joule-Thomson.

das Intervall von $\psi_0 = \varphi(t_0)_{t_0=0}$ bis $\psi_1 = \varphi(t_1)_{t_1=0}$ durch 100 und nimmt dies aus allgemeinen thermometrischen Gründen als 1° C, also muß die Abhängigkeit $\psi = \varphi(t)$ linear sein (§ 2), und folglich ist

$$\frac{dt}{d\psi} = 1.$$

Man kann übrigens auch ohne die Annahme zu einer einfacheren Rechnungsmethode gelangen.

In der Tat haben wir für den Energieinhalt J

$$dJ = C_p \, dt + A\left[v - \psi\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{d\psi}\right] dp.$$

Der Drosselvorgang bei $J = \text{const}$ gibt

$$A\psi\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)\frac{dt}{d\psi} = Av + C_p\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J.$$

Da aus (9) $\psi = e^N T$ ist und aus (1) $dT = dt$, so haben wir

$$A e^N T\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \frac{dt}{e^N dT} = Av + C_p\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J$$

oder

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = v + \frac{C_p}{A}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J, \tag{11}$$

wobei t, v, $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$, $\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J$ und C_p ein und demselben Zustande der Körper zugehören *.

Somit kann man ohne Zwischenrechnung der Werte der thermodynamischen Invariante unmittelbar die absolute Temperatur in einer einfachen Abhängigkeit von den direkt meßbaren Größen erhalten.

Wenden wir nun die Gleichung (11) auf Gase an, so haben wir

$$v = v_0(1 + \alpha_m t), \tag{12}$$

wobei

$$\alpha_m = \frac{1}{t}\int_0^t \alpha\, dt$$

ist und α den wahren Wert des Ausdehnungskoeffizienten beim konstanten Druck bedeutet.

Nehmen wir α_m stets für dieselben Temperaturgrenzen, z. B. zwischen 0 und 100° C, so ist

$$\alpha_m = f(p)$$

und daher

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = v_0\alpha_m. \tag{13}$$

Hiermit kommt aus (11), (12) und (13)

$$Tv_0\alpha_m = v_0(1 + \alpha_m t) + \frac{C_p}{A}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J$$

oder

$$T - t = \frac{1}{\alpha_m}\left[1 + \frac{C_p}{A v_0}\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J\right]. \tag{14}$$

---

* In den Berechnungen von Thomson, Berthelot u. a. ist diese Bedingung nicht erfüllt, weil die Änderung der Größe $\mu = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J$ mit dem Druck nicht berücksichtigt wurde (Zitate siehe die erste Mitteilung).

Die Differenz $T - t$ ist eine Konstante T_0; wegen $w_p = \frac{1}{C_p}$ erhalten wir

$$A v_0 w_p (T_0 \alpha_m - 1) = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J. \tag{15}$$

Da allgemein $A v_0 w_p > 0$ ist, so wird

$$\left.\begin{aligned} T_0 \alpha_m - 1 > 0, \text{ falls } \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J > 0, \\ T_0 \alpha_m - 1 < 0, \text{ falls } \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_J < 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wir können auch schreiben:

$$T_0 = \frac{1}{\alpha_m^p}\left(1 + \frac{C_p}{A v_0} \mu_m\right), \tag{17}$$

wobei α_m^p ein Mittelwert ist, der der endlichen Druckdifferenz

$$\Delta p = p - p_0$$

bei den Versuchen von Joule und Thomson entspricht.

In der Tabelle 2 sind die Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten α_m für Luft nach Regnault* enthalten.

Tabelle 2.

p Atm. abs.	$10^7 \beta_m$	$10^7 \Delta = 31 (1{,}3 - p)$	$10^7 \alpha_m$
0,144	36 482	+ 36	36 518
0,229	36 513	+ 33	36 546
0,350	36 542	+ 29	36 571
0,493	36 587	+ 25	36 612
0,494	36 572	+ 25	36 597
1,000	36 650	+ 9	36 659
2,210	36 760	− 28	36 732
2,23	36 800	− 29	36 771
2,82	36 894	− 47	36 847
4,81	37 091	− 112	36 979

Die Zahlenwerte in der vierten Spalte der Tabelle 2 sind gemäß der empirischen, auf Grund der Chappiusschen Versuche abgeleiteten Formel

$$\alpha_m = \beta_m + 10^{-7} \cdot 31 (1{,}3 - p), \quad \underline{p < 6 \text{ Atm.}},$$

berechnet, wobei α_m und β_m die Mittelwerte im Intervall von 0 bis 100° C sind.

* V. Regnault, Mém. d. l'acad. d. Sc. d. Paris **21**, 110, 1847.

In der Tabelle 3 sind die Ausdehnungskoeffizienten α_m für H_2 nach L. Holborn* gegeben.

Tabelle 3.

p Atm. abs.	$10^6\,\alpha_{0^0,100^0}$	$10^6\,\alpha_{0^0,50^0}$
0	3662	3662
1	3660	3660
5	3651	3654
10	3641	3645

Die wahren μ-Werte stehen mit den mittleren μ_m-Werten, die sich z. B. auf Grund der Joule-Thomsonschen Versuche bestimmen lassen, in folgendem Zusammenhange:

$$\mu = \mu_m + (p - p_0)\left(\frac{\partial \mu_m}{\partial p}\right)_t. \tag{18}$$

Aus (18) folgt, daß

$$\mu = \mu_m$$

wird, erstens bei

$$p = p_0$$

und zweitens bei

$$\left(\frac{\partial \mu_m}{\partial p}\right)_t = 0.$$

Für den Umkehrpunkt zweiter Ordnung** ist

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_t = 0. \tag{19}$$

Somit folgt aus (18) und (19) nach einfachen Reduktionen

$$2\left(\frac{\partial \mu_m}{\partial p}\right)_t + (p_x - p_0)\left(\frac{\partial^2 \mu_m}{\partial p^2}\right)_t = 0. \tag{20}$$

Nehmen wir für die Funktion (bei $t = \text{const}$)

$$\mu_m = \mu\,(p)$$

eine quadratische, z. B. parabolische Form an (Fig. 4), so haben wir

$$(a - p)^2 = \frac{a^2}{b - \mu_m^0}\,(b - \mu_m), \tag{21}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_m}{\partial p}\right)_t = \frac{2\,(b - \mu_m^0)}{a^2}\,(a - p) \tag{22}$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_t = -\frac{2\,(b - \mu_m^0)}{a^2}. \tag{23}$$

* Ann. d. Phys. **63**, 674, 1920.

** Erste Mitteilung, ZS. f. Phys. **49**, 270, 1928.

wobei μ_m^0 dem Drucke $p = 0$ entspricht, d. h.

$$\mu_m^0 = [\mu_m]_{p=0}$$

ist. Da aus (18), (21) und (22)

$$\mu = b + \frac{b - \mu_m^0}{a^2}(a - p)(3p - 2p_0 - a) \tag{24}$$

und bei $p = 0$ auch $\mu = 0$ sein muß, so erhalten wir aus (24)

$$\mu_m^0 = \frac{2p_0 b}{2p_0 + a}. \tag{25}$$

Nun gibt die Gleichung (20) mit Rücksicht auf (21), (22) und (23) für den Druck p_z

$$3p_z - 2a - p_0 = 0$$

oder

$$p_z = \frac{2a + p_0}{3}; \tag{26}$$

für Luft z. B. nach Joule und Thomson*

$$a_{\text{Luft}} \backsimeq 5{,}5 \text{ (Atm. abs.)},$$

somit

$$[p_z]_{\text{Luft}} = 4{,}0 \text{ (Atm. abs.)}.$$

Für Wasserstoff

$$a_{H_2} \backsimeq 3{,}8 \text{ (Atm. abs.)},$$

somit

$$[p_z]_{H_2} = 2{,}9 \text{ (Atm. abs.)}.$$

Da in dem Druckintervall

$$1 < p < p_z$$

$\mu_m < \mu$ für Luft und N_2, dagegen $\mu_m > \mu$ für H_2 und He, so haben wir auch

$$\left[\frac{1}{\alpha_m}\left(1 + \frac{\mu_m}{A w_p v_0}\right)\right]_{\text{Luft, } N_2} < T_0 < \left[\frac{1}{\alpha_m}\left(1 + \frac{\mu_m}{A w_p v_0}\right)\right]_{H_2, \text{He}}, \tag{27}$$

wobei $\mu_m = \left(\frac{\Delta t}{\Delta p}\right)_J$ und α_m dem Anfangsdruck entsprechen.

Die nach der Gleichung (27) berechneten Intervalle sind in der Tabelle 4 enthalten, wobei μ_m mit Hilfe der linearen Interpolation**

* Erste Mitteilung, Fig. 3.

** Dies ist aus dem Grunde möglich, weil sich dann die Intervalle von T_0 erweitern und somit die Ungleichung (27) sich verstärkt [vgl. Ungleichung (28)].

zwischen $p = p_x$ und $p = 0$ auf Grund der Versuche von Joule und Thomson unter den Annahmen

$$[w_p]_{H_2} = 0{,}294 \ (^0\,\mathrm{C/cal}),$$

$$[w_p]_{\mathrm{Luft}} = 4{,}17 \ (^0\,\mathrm{C/cal}),$$

$$\left[\frac{1}{v_0}\right]_{H_2} = 0{,}0899 \ (\mathrm{kg/m^3}),$$

$$\left[\frac{1}{v_0}\right]_{\mathrm{Luft}} = 1{,}293 \ (\mathrm{kg/m^3})$$

und

$$A = \frac{1}{427} \ (\mathrm{cal/kgm})$$

berechnet ist.

Die μ_m-Werte für Wasserstoff ändern sich mit der Temperatur nur sehr wenig. Für Luft ist dies nicht der Fall. Also muß man eine bestimmte μ_m-Isotherme wählen und aus dieser die μ_m-Werte entnehmen.

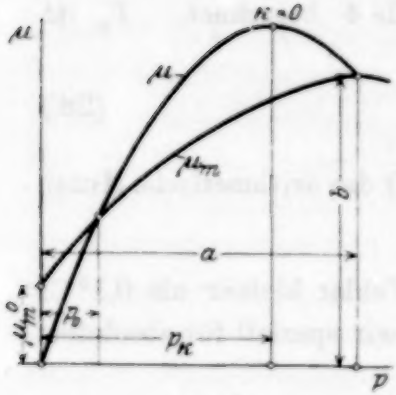


Fig. 4.

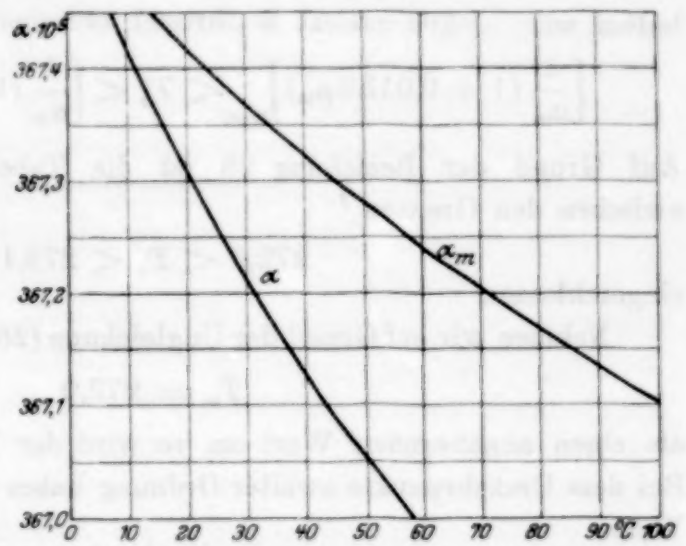


Fig. 5. Die Ausdehnungskoeffizienten α und α_m für N_2 bei 1 Atm.

Wir haben $t \backsimeq 43^0$ C angenommen, weil für N_2 auf Grund der Untersuchungen von Berthelot (Tabelle 5 und Fig. 5) der mittlere Ausdehnungs-

Tabelle 4.

p Atm. abs.	Luft			Wasserstoff		
	$10^6\,\alpha_m$	μ_m	T_0	T_0	μ_m	$10^6\,\alpha_m$
4,0	3692	+ 0,181	271,5	—	—	—
3,5	3689	+ 0,158	271,7	—	—	—
3,0	3685	+ 0,136	271,9	273,5	— 0,035	3655
2,5	3681	+ 0,113	272,1	273,4	— 0,029	3656
2,0	3677	+ 0,090	272,3	273,3	— 0,023	3657,5
1,5	3672	+ 0,067	272,6	273,2	— 0,017	3659
1,0	3666	+ 0,044	272,9	273,1	— 0,010	3660

koeffizient $\alpha_{0,100}$ dem wahren α_{43} gleich ist (Fig. 5), und die Versuche von Chappius zeigen, daß bei nicht zu hohen Drucken die Abweichungen zwischen N_2 und Luft innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze liegen.

Tabelle 5.

Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α_m für N_2 nach D. Berthelot.

t^0 C	$10^7\,\alpha$ von 0^0 bis t^0 C	t^0 C	$10^7\,\alpha$ von 0^0 bis t^0 C
10	36 747	60	36 724
20	36 741	70	36 720
30	$36\,736_5$	80	$36\,716_5$
40	36 732	90	36 713
50	36 728	100	36 710

Führen wir die gewählten Werte in die Gleichung (27) ein, so erhalten wir

$$\left[\frac{1}{\alpha_m}(1+0{,}0133\,\mu_m)\right]_{\text{Luft}} < T_0 < \left[\frac{1}{\alpha_m}(1+0{,}0130\,\mu_m)\right]_{H_2}. \qquad (28)$$

Auf Grund der Beziehung 28 ist die Tabelle 4 berechnet. T_0 ist zwischen den Grenzen

$$272{,}9 < T_0 < 273{,}1 \qquad (28')$$

eingeschlossen.

Nehmen wir auf Grund der Ungleichung (28') das arithmetische Mittel

$$T_0 = 273{,}0$$

als einen annähernden Wert an, so wird der Fehler kleiner als $0{,}1^0$ C. Bei dem Umkehrpunkte zweiter Ordnung haben wir speziell für absoluten Werte

$$|\mu_x| > |\mu_m|_{\text{Max}}$$

auf ein und derselben Isotherme.

Entnehmen wir α_m der Fig. 1 und μ_m der Fig. 3 (erste Mitteilung) für Luft

$$p_x = 4, \quad [\mu_m]_{\text{Max für } 43^0\,\text{C}} = 0{,}260$$

und

$$[\alpha_m]_{p=4} = 0{,}003\,692$$

und für Wasserstoff

$$p_x = 2{,}9, \quad [\mu]_{\text{Max}} = 0{,}042$$

und

$$[\alpha_m]_{p=2{,}9} = 0{,}003655,$$

so erhalten wir aus (27) bzw. (28)

$$271{,}8 < T_0 < 273{,}4.$$

Falls wir auf Grund der Tabelle 4 annehmen, daß die T_0-Werte näher zur Wasserstoffgrenze liegen, so können wir das Intervall noch um 0,8° C verengen, d. h. wir erhalten

$$272{,}6 < T_0 < 273{,}4. \tag{29}$$

Eine starke Stütze dieser Vermutung finden wir in dem reziproken Theorem in Verbindung mit den Versuchen von H. Kamerlingh Onnes mit Helium im Jahre 1909, wobei als niedrigste Temperatur etwa $-272{,}1°$ C erreicht wurde.

Auf Grund der Gleichung (29) ist für den Näherungswert $T_0 = 273{,}0$, der sich aus (29) ebenfalls als ein arithmetisches Mittel ergibt, der Fehler

$$\Delta t < 0{,}4° \text{ C}.$$

Es scheint, daß das bisherige Forschungsmaterial für strengere Rechnungen nicht ohne weiteres brauchbar ist.

Leningrad, Technologisches Institut, 3. Januar 1928.

Berichtigung

zu der Arbeit: Über die Begünstigung des Auftretens der Balmerlinien durch Zusatz von Argon. Von E. Hiedeman*.

Es muß heißen

S. 616 Zeile 29: H_2'-Molekülen statt H_2^+-Molekülen

und zu der Arbeit: Über den Träger des Fulcherspektrums des Wasserstoffs. Von E. Hiedeman**.

Es muß heißen

S. 618 letzte Zeile: vom Druck statt von Druck;

S. 619 Zeile 7: aus der Verschiedenheit;

S. 622 Zeile 1: abfallen statt auffallen;

S. 623 vorletzte Zeile: Druck und angelegte Spannung;

S. 625 Zeile 5: verknüpft statt verknüft.

---

* ZS. f. Phys. **50**, 609, 1928.

** Ebenda **50**, 618, 1928.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung Hahn-Meitner.)

Trennung und Reindarstellung von Radium D, Radium E und Polonium (Radium F).

Von **Otto Erbacher** und **Kurt Philipp** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 21. August 1928.)

Es wird eine neue Methode zur Reinigung von RaD-Präparaten beschrieben. Weiterhin wird eine Trennung und Reindarstellung von Po, RaE und RaD ausgeführt.

Die einzelnen Bestandteile des langlebigen aktiven Niederschlages des Radiums, RaD, RaE und Po, haben für Untersuchungen der Radiochemie und Atomphysik, besonders in neuester Zeit, große Bedeutung erlangt. Die Verfasser haben sich deshalb die Aufgabe gestellt, eine einfache und möglichst vollständige Trennung dieser drei Radioelemente auszuführen. Über die dabei benutzten Arbeitsmethoden und ihre Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden. Vorausgeschickt wird ein Abschnitt über die angewandte Meßmethodik, die es ermöglicht, bei allen Operationen die Ausbeute des einzelnen Radioelements festzustellen.

I. Meßmethodik. Zum Nachweis des RaD haben wir im allgemeinen die durchdringenden β-Strahlen des von ihm gebildeten RaE benutzt, die in einem gewöhnlichen β-Strahlen-Elektroskop gemessen wurden, das mit einer 70 μ dicken Al-Folie verschlossen war. Die Präparate konnten einmal in acht verschiedenen Abständen und ferner durch Zwischenschaltung einer weiteren 1 mm dicken Al-Folie (Zusatzeinlage) gemessen werden, so daß ein genügend großer Meßbereich zur Verfügung stand. Durch Eichung mit RaD im Gleichgewicht mit RaE konnten alle vorkommenden Abstände mit und ohne Zusatzeinlage untereinander verglichen und so auf eine gemeinsame Einheit gebracht werden. Beispielsweise betrug der Umrechnungsfaktor von Abstand 2 ohne Zusatzeinlage auf Abstand 8 mit Zusatzeinlage $1{,}64 \cdot 10^{-3}$. Der Anteil des Po bei den RaD- und RaE-Präparaten konnte durch Messung der α-Strahlen in einem α-Strahlen-Elektroskop festgestellt und mit dem nach der Tropfenmethode ermittelten Gesamtgehalt der Ausgangslösung am Po verglichen werden.

Die Po-Präparate selbst, deren Stärke zwischen 0,1 und 6,3 mg Ra-Äquivalent (140 bis 8800 elektrostatische Einheiten) betrug, wurden durch den von ihnen in einem großen Kondensator (15 cm Plattendurchmesser) erzeugten Sättigungsstrom mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers

(bei 150 cm Skalenabstand 1 mm Ausschlag $= 7{,}54 \cdot 10^{-10}$ Amp.) bestimmt. (Sättigung bei 2000 bis 4000 Volt.) Der Plattenabstand wurde hierbei so gewählt, daß die Reichweite der α-Strahlen völlig zur Ausnutzung gelangte. Der Kondensator war mit den α-Strahlen eines RaB + C-Präparates geeicht worden, dessen Ra-Äquivalent durch γ-Strahlenmessung genau bekannt war. Da man dadurch also die Zahl der pro Sekunde von dem RaB + C-Präparat ausgesandten α-Teilchen kennt, folgt aus dem im Kondensator gemessenen Sättigungsstrom ebenso die Zahl der pro Sekunde vom Po ausgesandten α-Teilchen, wobei man bei dem Vergleich der von RaB + C und Po gemessenen Ionisationsströme den Faktor $k_{\mathrm{RaC}}/k_{\mathrm{Po}}$ zu berücksichtigen hat. k_{RaC} bzw. k_{Po} geben die Gesamtzahl der von einem α-Strahl des RaC bzw. Po auf seiner Bahn erzeugten Ionenpaare an. Man kann also den gemessenen Po-Wert direkt in Milligramm Ra-Äquivalent (Millicurie), d. h. die Menge Ra-Element angeben, die der gefundenen Po-Menge im radioaktiven Gleichgewicht entspricht.

Um nun auch die absolute Stärke der im β-Elektroskop gemessenen RaD- und RaE-Präparate angeben zu können, wurde ein im radioaktiven Gleichgewicht mit RaE und Po befindliches RaD-Präparat (Goldblech) im Kondensator und im β-Elektroskop gemessen. Es konnten daher alle β-Strahlmessungen auf eine Einheit zurückgeführt werden, die angibt, wieviel Milligramm Ra-Element das gemessene Präparat (RaD bzw. RaE) im Gleichgewicht entspricht. Um die unbequemen Dezimalbrüche zu vermeiden, haben wir im folgenden das Hundertfache dieser so definierten Einheit als praktische Einheit gewählt. Alle Angaben brauchen also nur durch 100 dividiert zu werden, um die Stärke des Präparats in Milligramm Ra-Element ausgedrückt zu erhalten.

II. Reinigung von RaD-Präparaten. Die im folgenden behandelten Trennungsmethoden erfordern Lösungen von großer Reinheit, wie sie gewöhnlich nicht vorliegen. Die Gewinnung solch reiner RaD-Lösungen erfolgte bisher immer durch umständliche Fällungen, wobei die Anwesenheit von genügenden Mengen inaktiven Bleies notwendig ist. So hat in neuerer Zeit I. Curie* die Reinigung durchgeführt, indem sie durch verschiedene Fällungen die in der RaD–Pb-Lösung enthaltenen anderen Substanzen entfernte. Wir verfuhren zur Reinigung des RaD folgendermaßen. Durch eine fraktionierte Elektrolyse wurde das reine RaD ohne Zugabe von Blei aus der viel inaktive Substanz ent-

* I. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 471, 1925.

haltenden Lösung herausgeholt. Diese Methode hat neben der Reinigungsmöglichkeit von RaD ohne Zugabe von inaktivem Blei noch den Vorteil, daß hierbei jegliche Filter und damit Verluste vermieden werden und daß die ganze Reinigung verhältnismäßig einfach durchzuführen ist. Da es sich hier in erster Linie um die chemische Reinigung des RaD handelt, wird das Verbleiben von RaE und Po weiter nicht berücksichtigt.

Den Verfassern lagen zur Reinigung verschiedene RaD-Präparate von insgesamt 1287 Einheiten (siehe Abschnitt I) vor, die alle einem reinen RaD-Präparat entstammten, das vor einigen Jahren durch anodische Abscheidung aus einer Radiumlösung ohne Zugabe von gewöhnlichem Blei gewonnen worden war und allerlei inaktive Verunreinigungen enthielt. Zwei Verarbeitungen wurden ausgeführt. Jede Verarbeitung erfolgte ausschließlich durch Elektrolysen in 5 ccm 7%iger HNO_3-Lösung mit Platinelektroden (7×7 mm, 0,1 mm dick) bei gewöhnlicher Temperatur. Hierbei sind zwei Teilprozesse zu unterscheiden. 1. Die Konzentrierung: Durch Elektrolysen mit der Stromstärke $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. wird das RaD bereits ziemlich rein und mit guter Ausbeute an den Kathoden abgeschieden. 2. Die Reinigung: Die Elektrolyse mit der Stromstärke $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. führt dann zur Abscheidung des RaD in reinem Zustand an der Anode.

Die Ausgangsmenge für die erste Verarbeitung bestand aus 1205 Einheiten RaD, vermischt mit viel Nickel, Eisen, etwas Oxalsäure, Phosphor, Alkali und organischen Substanzen aus zersetzten Filtern, von insgesamt etwa 0,5 g Trockengewicht. Zur Konzentrierung wurde die Substanz in 5 ccm 7%iger HNO_3 gelöst und vier Elektrolysen mit einer Stromstärke von $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. ausgeführt, wobei die Elektroden nach dem Abspülen mit Wasser jedesmal erneuert wurden. Durch die vier Elektrolysen wurden bei einer Gesamtdauer von 250 Stunden an den Kathoden 808 Einheiten = 67% und an den Anoden 316 Einheiten = 26% der Gesamt-RaD-Menge, zusammen also 1124 Einheiten = 93% bereits ziemlich rein abgeschieden. Zur vollständigen Reinigung wurde dann das RaD getrennt von den Kathoden und den Anoden mit HNO_3* vollständig abgelöst, jede Lösung zur Trockenen eingedampft, mit 5 ccm 7%iger HNO_3 aufgenommen und hierauf mit einer Stromstärke, diesmal von $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. elektrolysiert. Das gesamte von den Kathoden ab-

* Hergestellt durch Destillation von HNO_3 (D = 1,35) über gepulvertem, glasigem Arsenik in eisgekühltes destilliertes Wasser.

gelöste RaD, 808 Einheiten, war nach 30 Stunden rein an der Anode abgeschieden, die Elektrolyse der von den Anoden stammenden RaD-Lösung ergab nach 15,5 Stunden 271 Einheiten = 86% an der Anode. An den Kathoden war in beiden Fällen kein RaD mehr abgeschieden worden. Durch Ablösen von den beiden Anoden mit HNO_3 wurde eine reine RaD-Lösung von 1079 Einheiten erhalten.

Als Ausgangsmenge für die zweite Verarbeitung lagen vor die Restpräparate der ersten Verarbeitung mit 126 Einheiten RaD und den anderen schon genannten Verunreinigungen, weiterhin noch ältere Präparate verschiedener Form mit 82 Einheiten, zusammen also 208 Einheiten. Zur Konzentrierung wurde die Lösung der Präparate zur Trockne eingedampft und mit 5 ccm 7%iger HNO_3 aufgenommen. Drei Elektrolysen mit der zur Reinigung benutzten geringen Stromstärke von $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. ergaben weder an der Kathode noch an der Anode eine RaD-Abscheidung. Die erste Elektrolyse mit der bei der Konzentrierung der ersten Aufarbeitung benutzten Stromstärke $3 \cdot 10^{-3}$ Amp. führte in 22,5 Stunden zur Abscheidung von 74,7% RaD an der Kathode. An der Anode war kein RaD nachzuweisen. Da eine zweite Elektrolyse mit derselben Stromstärke zu keiner nennenswerten Abscheidung von RaD mehr führte, wurde die Stromstärke gesteigert und 20,5 Stunden mit $3 \cdot 10^{-2}$ Amp. elektrolysiert, wodurch an der Kathode weitere 15,4% der Ausgangsmenge erhalten wurden. An der Anode befand sich wiederum kein RaD. Durch die zwei Elektrolysen wurden also insgesamt 90% RaD bereits ziemlich rein an den Kathoden abgeschieden. Das RaD wurde von den beiden Kathoden abgelöst und in 5 ccm 7%iger HNO_3 dreimal während insgesamt 83 Stunden mit einer Stromstärke von $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. elektrolysiert. Dadurch wurden insgesamt 96% des RaD anodisch erhalten, an den Kathoden war kein RaD.

Das Ergebnis der beiden Verarbeitungen war, daß aus der Ausgangsmenge von 1287 Einheiten RaD 1259 Einheiten = 98% in reinem Zustand gewonnen wurden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß, solange erhebliche inaktive Verunreinigungen beigemengt sind, RaD bei $3 \cdot 10^{-3}$ oder mehr Amp. kathodisch abgeschieden wird. Die Abtrennung von den letzten Spuren Verunreinigung erfolgt dann bei $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. an der Anode.

III. Abtrennung und Reindarstellung von Polonium. Zur Abtrennung von Po aus RaD-Lösungen dient die elektrochemische Abscheidung ohne oder mit Anwendung von elektrischem Strom. Das

elektrochemische Niederschlagen auf Silber, von W. Marckwald* zuerst angegeben und von I. Curie** und J. Escher-Desrivières*** ausführlich beschrieben, führt zu fast vollständiger Abscheidung des Po, erfordert jedoch, besonders zur Herstellung starker Präparate, reine RaD-Lösungen als Ausgangsmaterial. Die Abscheidung des Po durch elektrischen Strom an der Kathode kann auch aus RaD-Lösungen geringerer Reinheit erfolgen, man erzielt aber dabei nur schwache Konzentrierung. Eine Herstellung stark konzentrierter Präparate wird nach E. Rona und E. A. W. Schmidt**** dadurch ermöglicht, daß nach wiederholter Abscheidung das Po von den Platinkathoden nacheinander auf eine kleine Vorlage von Platin oder Palladium im Wasserstoffstrom destilliert wird. Diese Destillationsmethode ermöglicht im Bedarfsfall eine so starke Konzentrierung von reinem Po auf kleinster Fläche, wie sie durch Abscheidung auf Silber wohl kaum bewerkstelligt werden dürfte.

Wir haben bei der Herstellung von Po-Präparaten die alte Methode der elektrochemischen Abscheidung auf Silber benutzt, da uns das in Abschnitt II beschriebene reine RaD zur Verfügung stand. Zur Abtrennung des Po wurde ein Silberblech, nachdem es durch Erhitzen blank gemacht war, in die n/2-salzsaure RaD-Lösung eingetaucht und in drehender Bewegung gehalten (eine Umdrehung in 2 Minuten). Die Lösung wurde während der ersten Stunden auf 70 bis 80° erhitzt, wobei durch Nachtropfen von Wasser das Volumen konstant gehalten wurde; während der übrigen Zeit (über Nacht) erfolgte die Abscheidung bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Herausnehmen aus der Lösung wurde das Silberblech gut abgewaschen, ein zweites Blech in die Lösung getaucht usw. Die Ergebnisse von vier Po-Abtrennungen bei verschieden großer Ausgangsmenge sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den Prozentangaben der zweiten und folgenden Bleche wurden die in den jeweiligen Zwischenzeiten nachgebildeten Po-Mengen immer in Abzug gebracht. In den Restlösungen war nach wiederholter Abscheidung auf Silberblechen, abgesehen von der Nachbildung, kein Po mehr enthalten, wie durch Tropfenbestimmung jeweils festgestellt wurde.

Unter den angegebenen Bedingungen erfolgt also bereits auf einem Silberblech fast vollständige Abscheidung des Po. Sollte die auf dem

---

* W. Marckwald, Chem. Ber. **38**, I, 593, 1905.

** I. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 471, 1925.

*** J. Escher-Desrivières, Ann. de chimie (10) **5**, 251, 1926.

**** E. Rona und E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **48**, 784, 1928; Wiener Ber. **137** [2a], 103, 1928.

Blech befindliche sehr geringe Menge RaD stören, so kann man nach I. Curie das Silberblech in HNO_3 lösen, das Silber mit Überschuß von HCl fällen und aus dem Filtrat das Polonium neuerdings auf Silber wie oben abscheiden.

Tabelle 1.

Nr.	Gesamtmenge in Einheiten	Volumen der Lösung ccm	Silberblech		Dauer der Abscheidung Stdn.	Abgeschiedene Menge		
			Größe (0,1 mm dick) mm	Reihenfolge		Po %	RaE %	RaD %
1	0,042	2,5	8×10	I	5,2	99,4	0,16	1,3
				II	15,5	0,6	0,00	1,5
2	3,2	3	8×12	I	5,5	99,92	7,1	3,5
				II	2,5	0,08	2,1	1,5
				III	14,8	0,00	0.3	1,2
3	6,6*	10	8×22	I	22,5	97,4	0,15	0,72
				II	22,5	1,3	0,18	0,85
				III	22,5	1,3	0,15	0,62
				IV	22,5	0,0	0,53	1,10
4	392	2,5	7×8	I	19,5	99,11	0,05	0,06
				II	23,5	0,64	0,03	0,04
				III	23	0,25	0,11	0,09

Beim Arbeiten in salzsaurer Lösung tritt an der Silberoberfläche teilweise Schwärzung infolge Bildung von Silberoxyd auf, am stärksten an der Berührungszone von Lösung und Luft. I. Curie** gibt an, daß durch diese Silberoxydbildung die Poloniumabscheidung teilweise verhindert wird. E. Rona und E. A. W. Schmidt*** haben daraus den Schluß gezogen, daß die Anwendbarkeit der Methode an einen sehr niedrigen Säuregehalt der Lösung gebunden ist, bei dem das Silber nicht angegriffen wird. Wir haben die Poloniumabscheidung immer in n/2-Salzsäure ausgeführt und dabei stets die Bildung von Silberoxyd beobachtet. Trotzdem erzielten wir mit schwachen und starken Präparaten, wie oben angegeben, fast vollständige Abscheidung von Polonium ohne RaD und RaE auch bei Verwendung von verhältnismäßig kleinen Silberflächen (1,1 cm^2). Nach unseren Versuchen stört die Silberoxydbildung die Vollständigkeit der Poloniumabscheidung in keiner Weise, solange noch eine geringe, eben zur Abscheidung notwendige Metallfläche unangegriffen erhalten bleibt.

* In dieser Lösung waren 30 mg $BiCl_3$ enthalten.

** I. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 471, 1925.

*** E. Rona und E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **48**, 784, 1928; Wiener Ber. **137** [2a], 103, 1928.

Hinsichtlich der Angabe von E. Rona und E. A. W. Schmidt*, daß die Lösung für diese Methode fast vollkommen frei von jeglichen Spuren anderer Substanzen bleiben muß, sei darauf hingewiesen, daß J. Escher-Desrivières** auch bei Gegenwart sehr verschiedener Substanzen mindestens 99% des Poloniums auf dem Silber erhalten konnte. Auch wir haben bei Anwesenheit von 30 mg $BiCl_3$ 97,4% des Poloniums auf Silber abgeschieden. Eine teilweise Verhinderung der Abscheidung wird nach J. Escher-Desrivières nur durch die Anwesenheit von den wenigen Elementen wie Tellur, Gold usw. bewirkt, die nach der Spannungsreihe edler als Silber sind und sich infolgedessen ebenfalls abscheiden. E. Rona und E. A. W. Schmidt* führen noch als Nachteil der Methode an, daß die „Rotationspräparate", einmal aus der Lösung entfernt, nicht mehr verstärkt werden können. In dieser Richtung von uns ausgeführte Versuche scheinen indessen zu zeigen, daß eine Verstärkung eines Rotationspräparates durch neuerliches Eintauchen in die Lösung unbegrenzt möglich ist, solange eine genügend große Metallfläche unangegriffen erhalten bleibt. Natürlich ist ein gutes Abspülen nach dem jeweiligen Herausnehmen aus der Lösung erforderlich. So haben wir z. B. folgenden Versuch ausgeführt. In eine heiße RaD-Lösung (2,5 ccm n/2-HCl), die 255 Einheiten Po enthielt, wurde eine kleine Silberkugel von $6 \cdot 10^{-2}$ cm² Oberfläche eingetaucht und gedreht, nach 30 Minuten herausgenommen, sehr gut abgespült und gemessen. Diese Operation wurde mit der gleichen Kugel mehrmals wiederholt, bis keine weitere Po-Abscheidung mehr erfolgte. Die Kugel überzog sich dabei allmählich mit einer immer stärker werdenden Silberoxydschicht. Trotzdem waren auf der Kugel nach 4,5 Stunden 89% der Gesamt-Po-Menge, nämlich 2,26 mg (= 3164 elektrostatische Einheiten, also 528 elektrostatische Einheiten pro 1 mm²) abgeschieden. Da innerhalb weiterer 15,5 Stunden keine Aktivitätszunahme erfolgte, muß man annehmen, daß für die Abscheidung der restlichen 11% des Po in der Lösung keine freie Silberfläche mehr zur Verfügung stand. Zu noch stärker konzentrierten Präparaten dürfte man gelangen, wenn die Silberoxydbildung so weit wie möglich eingeschränkt wird, indem man die wiederholte Entfernung des Silbers aus der Lösung während der Abscheidung vermeidet und die Abscheidungsdauer unter Verwendung möglichst starker Ausgangspräparate abkürzt. Wenn man auch bei der Po-Abscheidung auf Silber

* E. Rona und E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **48**, 784, 1928; Wiener Ber. **137** [2a], 103, 1928.

** J. Escher-Desrivières, Ann. de chimie (10) **5**, 251, 1926.

nicht die von E. Rona und E. A. W. Schmidt durch ihre Destillationsmethode erhaltene Konzentrierung erzielt, so dürfte die Methode doch von Vorteil sein, falls von einer begrenzten Ausgangsmenge möglichst alles Po auf einer verhältnismäßig kleinen Oberfläche konzentriert werden soll. Aus nachfolgender Tabelle 2 ist der Verlauf der oben beschriebenen, schrittweise vor sich gehenden Verstärkung des Rotationspräparates ersichtlich.

Tabelle 2.

Reihenfolge der Abscheidungen	Einzeldauer der Abscheidungen Stdn.	Gesamtdauer der Abscheidungen Stdn.	Abgeschiedene Po-Mengen		Fällungskonstante k (siehe Abschnitt VI)
			Einheiten	%	
1	0,5	0,5	65,6	25,7	$4{,}14 \cdot 10^{-1}$
2	0,5	1,0	156,5	61,4	$6{,}61 \cdot 10^{-1}$
3	0,5	1,5	187,5	73,6	$6{,}16 \cdot 10^{-1}$
4	0,5	2,0	196	77	$5{,}08 \cdot 10^{-1}$
5	2,5	4,5	226	89	—
6	15,5	20,0	226	89	—

IV. Abtrennung und Reindarstellung von Radium E. Nachdem aus der reinen RaD-Lösung, wie im vorausgehenden Abschnitt geschildert, mit Silber das ganze Polonium entfernt worden war, bestand die Aufgabe, auch das RaE aus der Lösung möglichst rein und vollständig abzuscheiden. Über die elektrochemische Abscheidung von reinem RaE auf Nickel waren den Verfassern folgende Angaben in der Literatur bekannt. L. Meitner* wendete diese Methode als erste an, wobei durch halbstündiges Eintauchen von Nickel in eine kochende Radiobleichloridlösung über 60% des RaE auf dem Nickel ohne RaD abgeschieden wurde. I. Curie** konnte aus der schwach salzsauren Lösung des langlebigen aktiven Niederschlags RaE auf Nickel ohne RaD, jedoch nur mit sehr mittelmäßiger Ausbeute gewinnen. J. P. Mc. Hutchison*** erhielt aus neutraler Lösung des aktiven Niederschlags auf Nickel 41% RaE ohne RaD. Die Angaben über die günstigsten Abscheidebedingungen bei diesem Verfahren verdanken wir Fräulein Professor L. Meitner, welche für ihre Versuche gelegentlich Abscheidungen von reinem RaE auf Nickel ausführte, wobei ihr eine bedeutende Steigerung der Ausbeute gegenüber ihrer ersten Angabe gelang. Auf die Feststellung der genauen Ausbeute wurde jedoch dabei weiter kein Wert gelegt. Diese ist im folgenden durchgeführt worden.

* L. Meitner, Phys. ZS. **12**, 1096, 1911.
** I. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 471, 1925.
*** J. P. Mc. Hutchison, Journ. phys. chem. **30**, 925, 1926.

Nach Abtrennung des gesamten Po wurde die RaD-Lösung zur Trockne eingedampft, mit 0,5 oder 0,2%iger Salzsäure aufgenommen, auf dem Wasserbade erhitzt und zwecks Abscheidung des RaE ein durch feines Schmirgelpapier blank gemachtes Nickelblech eingetaucht und in Drehung gehalten (2 Umdrehungen in einer Minute). Das Volumen der Lösung blieb durch Nachtropfen von Wasser konstant. Nach dem Herausnehmen aus der Lösung wurde das Nickelblech gut abgewaschen, ein zweites Blech in die heiße Lösung getaucht usw. Im folgenden sind die Ergebnisse von drei RaE-Abtrennungen bei verschieden großer Ausgangsmenge zusammengestellt. Die Abtrennungen Nr. 1 bzw. 3 erfolgten aus den RaD-Lösungen, mit denen die Po-Abscheidungen Nr. 1 bzw. 4 der Tabelle 1 ausgeführt worden waren. Die in den jeweiligen Zwischenzeiten nachgebildeten RaE-Mengen wurden bei den Prozentangaben der zweiten und dritten Bleche immer in Abzug gebracht. Durch Tropfenbestimmung wurde ferner festgestellt, daß in den Restlösungen nach wiederholter Abscheidung auf Nickelblechen, abgesehen von der Nachbildung, kein RaE mehr enthalten war.

Tabelle 3.

Nr.	Gesamtmenge in Einheiten	Volumen der Lösung ccm	Säuregehalt der Lösung %	Nickelblech		Dauer der Abscheidung in Minuten	Abgeschiedene Menge	
				Größe (0,1 mm dick) mm	Reihenfolge		RaE %	RaD %
1	0,058	3	0,5	8×8	I	45	97,0	0,26
					II	45	3,0	0,08
					III	30	0,0	0,23
2	0,41	4	0,5	16×16	I	40	95,7	0,1
					II	40	3,7	0,1
					III	40	0,6	0,1
3	615	2,5	0,2	7×8	I	120	99,12	0,05
					II	120	0,74	0,04
					III	120	0,14	0,01

Es erfolgte also unter den beschriebenen Bedingungen schon auf einem Nickelblech fast vollständige Abscheidung des RaE ohne RaD.

V. Reindarstellung von Radium D. Nach der vollständigen Abtrennung von Polonium und Radium E, die durch Eintauchen von Silber bzw. Nickel in die RaD-Lösung, wie im vorausgehenden beschrieben, ausgeführt wird, bleibt nurmehr RaD zurück, bei dem sich eine geringe bei der RaE-Abscheidung in Lösung gegangene Menge Nickel befindet. (Bei der Poloniumabscheidung auf Silber in salzsaurer

Lösung wird kein Silber gelöst.) Das RaD kann dann durch eine Elektrolyse in 7%iger HNO_3 mit einer Stromstärke von $3 \cdot 10^{-4}$ Amp. anodisch auf Platin rein und vollständig abgeschieden werden, wie im Abschnitt II bereits ausgeführt wurde. Jedoch ist zu bemerken, daß für die vollständige Abscheidung eine Elektrolysendauer in der Größenordnung von einem Tag notwendig ist, innerhalb welcher Zeit sich bereits 13,4% RaE wieder nachgebildet haben. Die Nachbildung von Polonium ist nur sehr gering — etwa 0,04% —, da das ganze RaE anfangs abgetrennt war. Soll für besondere Untersuchungen möglichst nur die β-Strahlung des RaD vorliegen, so muß daher auf die Vollständigkeit der RaD-Abscheidung an der Anode verzichtet und die Dauer der Elektrolyse auf einige Stunden beschränkt werden. Wir haben auf diese Weise für eine in unserem Institut ausgeführte Untersuchung der β-Strahlen des RaD in der Wilson-Kammer einige sehr schwache RaD-Präparate (0,006 bis 0,05 Einheiten) hergestellt. Die kurz nach der Herstellung gefertigten photographischen Aufnahmen zeigten nur sehr vereinzelt einen β-Strahl des RaE und ganz selten einen α-Strahl des Poloniums. Die Präparate waren also nicht nur chemisch, sondern auch in radioaktiver Hinsicht rein.

VI. Über die Abscheidungsgeschwindigkeit des Po und RaE. Als unsere Versuche bereits abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von G. Tammann und C. Wilson* über die Abhängigkeit der Abscheidungsgeschwindigkeit des RaF von der Natur und dem Zustand des fällenden Metalles. In dieser Arbeit wenden die Verfasser für die Po-Abscheidung an den verschiedenen zu untersuchenden Metallarten die nachfolgende Gleichung der chemischen Kinetik** an. Bezeichnet a die ursprünglich in der Lösung vorhandene Po-Menge, x die zur Zeit t gefällte Menge, F die Oberfläche des fällenden Metalles und v das Volumen der Lösung, in welcher die Po-Menge a vorhanden ist, so ist

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot F}{v} \cdot (a - x) \qquad (1)$$

und nach Integration

$$k = \frac{2{,}3026 \cdot v}{F \cdot t} \cdot \log \frac{a}{a - x}, \qquad (2)$$

wobei für das Verhältnis $\frac{\log \text{nat}\, z}{\log z}$ der Wert 2,3026 eingesetzt ist. Die Größe k enthält Apparatkonstanten, und zwar hängt sie besonders von der Rührgeschwindigkeit ab. Bei ihren Versuchen sorgten Tammann

* G. Tammann und C. Wilson, ZS. f. anorgan. Chem. **173**, 137, 1928.

** W. Nernst, Theoret. Chemie, Stuttgart 1926, S. 668.

und Wilson sehr peinlich dafür, daß die eintauchenden Oberflächen sich stets in gleichem Zustand befanden und daß auch im übrigen die Versuchsbedingungen konstant gehalten wurden. Unter diesen Voraussetzungen verliefen die Fällungen durchaus nach der angegebenen Beziehung. Die Versuche waren mit sehr geringen Po-Mengen durchgeführt worden. Nur etwa 0,0001% der Atome auf der Oberfläche des fällenden Bleches waren durch Po-Atome ersetzt. Es interessierte uns nun, zu prüfen, ob und wieweit man auch bei starken Präparaten aus der obigen Gleichung Voraussagen über die Zeit machen kann, die nötig ist, aus einer Lösung von bekanntem Po- oder RaE-Gehalt alles oder eine bestimmte Menge Po oder RaE auf eine gegebene Fläche abzuscheiden. Von unseren bereits vorher ausgeführten Versuchen kamen nur wenige für eine Verwertung bei dieser Prüfung in Frage, da in den meisten Fällen in dem Bestreben, möglichst alles Po oder RaE aus der Lösung abzuscheiden, die Zeitdauer des Rührens möglichst groß gewählt war. Bei dem sogenannten Verstärkungsversuch sind in der Tabelle 2 für die vier ersten Abscheidungen die Fällungskonstanten ausgerechnet. Auch diese Versuchsreihe ist nicht ganz einwandfrei, da sich die freie Oberfläche der Silberkugel sowohl durch Po-Abscheidung als auch besonders durch die Silberoxydbildung ständig verkleinert hat. Die unter der Annahme einer konstanten Fläche ($6 \cdot 10^{-2}$ cm^2) berechneten k-Werte nehmen daher auch mit fortschreitender Versuchsdauer ab. Der erste Wert fällt allerdings heraus, man kann aber wohl mit Rücksicht darauf, daß die Versuche unter ganz anderen Gesichtspunkten angestellt waren, keine bessere Übereinstimmung erwarten. Im Mittel folgt aus den vier Bestimmungen $k = 5{,}5 \cdot 10^{-1}$. Hiernach müßten aus einer Lösung von 2,5 ccm auf eine Fläche von 1 cm^2 bereits nach 10 Minuten 89% und nach 30 Minuten 99,9% Po abgeschieden werden. Es hätten demnach auch bei den in Tabelle 1 verzeichneten Abscheidungen bedeutend kürzere Zeiten zur völligen Fällung des Po ausreichen müssen. Beim RaE findet man in der Literatur im allgemeinen kürzere Abscheidungszeiten als beim Po angegeben (vgl. auch Tabelle 3), die schon mehr den aus der experimentell gefundenen Fällungskonstante für RaE berechneten Werten entsprechen. Es muß aber die zur vollständigen Abscheidung notwendige Zeit beim Po sogar kürzer sein als beim RaE, da beim RaE eine kleinere Fällungskonstante entsprechend der geringeren Diffusionskonstante gegenüber Po zu erwarten ist. Nach Nernst* und Brunner**

* W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. **47**, 52, 1904.

** E. Brunner, ebenda **47**, 56, 1904.

ist die Fällungskonstante k ja gleich dem Diffusionskoeffizienten D, dividiert durch die Dicke δ der am fällenden Blech adhärierenden Schicht, also

$$k = D/\delta. \tag{3}$$

Wir müssen nämlich annehmen, daß an der Grenzfläche zwischen Metall und Lösung in jedem Augenblick die Konzentration Null herrscht. Die Fällungsgeschwindigkeit ist dann nur durch die Geschwindigkeit gegeben, mit der der in der Lösung in bestimmter Konzentration befindliche Stoff durch die Grenzschicht δ hindurch diffundiert. Durch Rühren wird diese Grenzschicht, also auch der Diffusionsweg, verkleinert. Im gleichen Fällungsapparat bei konstanter Rührgeschwindigkeit müssen sich also die Fällungskonstanten für Po und RaE wie die Diffusionskonstanten * $D_{Po} = 528 \cdot 10^{-6}\,cm^2/Min.$ und $D_{Ra\,E} = 312 \cdot 10^{-6}\,cm^2/Min.$ verhalten **. Tatsächlich folgt aus einem Versuch, bei dem aus einer RaD-Lösung (2,7 ccm) von 1050 Einheiten in 30 Minuten an einem Nickeldraht von 0,3 mm Durchmesser und 4 mm Länge 115 Einheiten RaE abgeschieden waren, eine Fällungskonstante $k_{Ra\,E}$ von nur $2{,}76 \cdot 10^{-1}$. Aus dieser ergibt sich nach (3) für δ eine Dicke von $11{,}3\,\mu$ in genügend guter Übereinstimmung mit dem aus k_{Po} und D_{Po} gerechneten Werte $\delta = 9{,}62\,\mu$.

Die Kenntnis der Fällungskonstanten stellt also ein brauchbares Mittel dar, um sich vor einer Abscheidung über die zu wählenden Versuchsbedingungen zu unterrichten. So hätte man entsprechend dem für RaE gefundenen k-Werte bei der zuletzt erwähnten RaE-Abtrennung mindestens 24 Stunden rühren müssen, um auf dem dünnen Nickeldraht von nur $3{,}75 \cdot 10^{-2}\,cm^2$ Fläche alles in der Lösung enthaltene RaE abzuscheiden. Wir beabsichtigen, unter Zugrundelegung der hier berührten Gesichtspunkte die bei der Fällung von Po und RaE vorliegenden Verhältnisse etwas eingehender zu untersuchen.

Berlin-Dahlem, den 10. August 1928.

---

* G. v. Hevesy, Phys. ZS. **14**, 49, 1913.

** Die von Tammann und Wilson gefundenen Unterschiede in den Fällungskonstanten für Ni und Ag können hier außer Betracht gelassen werden.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Leitfähigkeit und Kaltverformung.

Von **M. Masima** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1928.)

Änderungen des elektrischen Widerstandes bei der Dehnung von Messingkristallen. — Kein Zusammenhang mit Verfestigung. — Einfluß des Anlassens auf Widerstand und Kugeldruckhärte. — Unabhängigkeit des Zusatzwiderstandes von der Temperatur.

Von den physikalischen Eigenschaften, die von dem mechanischen Zustande eines Stoffes stark abhängen, ist die elektrische Leitfähigkeit besonders eingehend untersucht worden*. Durch Kaltverformung wird der elektrische Widerstand erhöht, der Temperaturkoeffizient herabgesetzt; durch Anlassen treten rückläufige Veränderungen ein.

Die allgemeine Anschauung geht dahin, einen engen Zusammenhang zwischen den Veränderungen des Gleitwiderstandes (Härte, Festigkeit) und des elektrischen Widerstandes vorauszusetzen. Die bisherigen Untersuchungen stellen jedoch keineswegs einen eindeutigen Zusammenhang zwischen beiden Größen sicher. Vielmehr lassen verschiedene Arbeiten erkennen, daß die Abhängigkeit der elektrischen und der mechanischen Eigenschaften von der mechanischen und thermischen Behandlung erheblich verschieden sein kann.

Zur Klärung dieser Frage wurden einige Versuche an einzelnen Kristallen von Messing durchgeführt. Bei Messingkristallen mit hohem Zinkgehalt lassen sich bei der Deformation eine Anzahl verschiedener Vorgänge ziemlich klar voneinander unterscheiden**. Infolgedessen konnten auch gewisse Zusammenhänge zwischen den mechanischen und den elektrischen Veränderungen eindeutig erkannt werden. Es ergab sich eine vollkommen verschiedenartige Abhängigkeit der Leitfähigkeit und des Gleitwiderstandes vom mechanischen Zustande. Das saubere Gleiten eines Kristalls, das mit erheblicher Verfestigung verbunden ist, hat nur geringe Veränderung der Leitfähigkeit zur Folge. Dagegen führen Verwickelungen und Störungen des Gleitvorganges zu erheblichen

---

* Vgl. G. Sachs, Mechanische Technologie der Metalle, Leipzig 1925, S. 177. A. Schulze, Elektrische und Wärmeleitfähigkeit, Bd. 2, Teil 2, 6 von Guertler, Metallographie, Berlin 1925, S. 142, 839, 902.

** G. Sachs und H. Shoji, ZS. f. Phys. **45**, 776—796, 1927. M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928.

Erhöhungen des elektrischen Widerstandes. Beim Anlassen ändert sich die Leitfähigkeit bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als der Gleitwiderstand (Härte).

Tabelle 1. Orientierung der untersuchten Messingkristalle.

Kristall	Winkel zwischen Stabachse und Würfelkanten		
	α_1	α_2	α_3
L	45°	46°	86°
N	13	77	88
23	25	71	71

Für die Versuche dienten drei durch langsame Erstarrung hergestellte Messingkristalle mit rund 72 Gew.-% Kupfer. Das mechanische Verhalten dieser Legierung ist aus früheren Versuchen weitgehend bekannt. Ihre Orientierung, angegeben durch die Winkel der Stabachsen gegen die Würfelkanten des Kristallgitters zeigt Tabelle 1. Der Widerstand der Kristalle wurde mit Hilfe einer Thomsonbrücke bestimmt und auf 22° C reduziert. Die Absolutwerte des Widerstandes für die drei Kristalle gehen um über 10 % auseinander, vermutlich infolge ihres verschiedenen Reinheitsgrades. Die genaue Vorgeschichte der Kristalle war nicht bekannt; wahrscheinlich waren sie zum Teil aus technischem, zum Teil aus reinerem Material erschmolzen. Auch ergab sich bei einem Kristall an einem Ende eine um fast 2 % geringere Leitfähigkeit als an dem anderen Ende (Fig. 2).

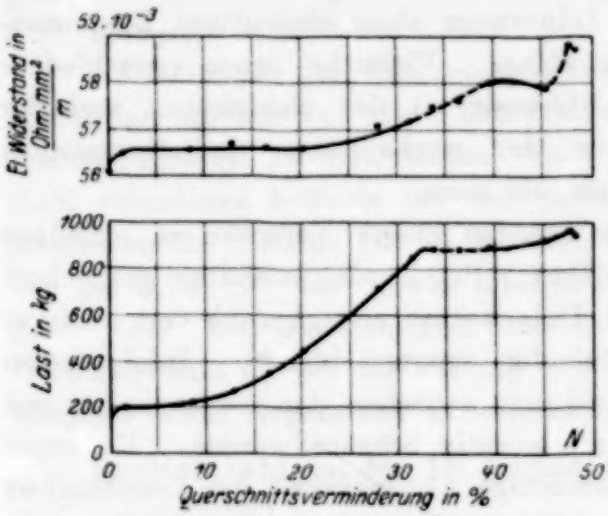


Fig. 1. Veränderung des elektrischen und des mechanischen Widerstandes eines Messingkristalls (*N*) beim Dehnen.

Hierdurch wird die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt, da bei Aufrechterhaltung einer gleichen Meßlänge der gemessene Stabbereich mit zunehmender Dehnung sich verringert. Weiter ist die Genauigkeit durch die Unsicherheit der Querschnittsvermessung und durch den erheblichen Einfluß der Temperatur (vgl. Fig. 5) beeinflußt. Zur Bestimmung des Querschnitts wurden die kleinste und größte Abmessung des Stabes von

Zentimeter zu Zentimeter gemessen und hieraus Mittelwerte gebildet. In gewissen Stadien der Versuche ist der Stab aber ziemlich ungleichmäßig. Die Genauigkeit der Messungen dürfte daher im ganzen nur etwa $\pm$ 0,1 — 0,2 % betragen.

Leitfähigkeit und Dehnung. Die Veränderung des spezifischen Widerstandes bei der Dehnung der Kristalle ist in Fig. 1 bis 3 wiedergegeben und der Last–Querschnittskurve gegenübergestellt.

Die Kurven zeigen, daß die Leitfähigkeit sich ganz ausgesprochen in mehreren Stadien ändert. Die ersten Dehnungen haben eine starke Widerstandserhöhung (bis 1 %) zur Folge. Von etwa 5 % Querschnittsverminderung ab bis zu 20 % bleibt der Widerstand dann annähernd konstant. Bei Kristall *L* (Fig. 3) tritt darauf bis 35 % ein Abfall ein. Es folgt dann bei allen Kristallen eine in steigendem Maße zunehmende Widerstandserhöhung. Diese hält bei Kristall *L* bis zum Ende des Versuchs, d. h. bis zur beginnenden Ausbildung der Brucheinschnürung an. Bei den beiden anderen Kristallen folgen dagegen wieder eine Widerstandsabnahme und eine erneute Zunahme bei Ausbildung der Brucheinschnürung.

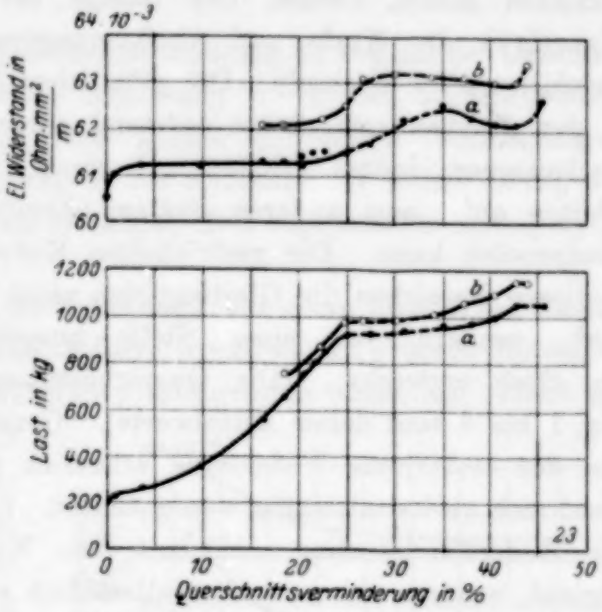


Fig. 2. Elektrischer und mechanischer Widerstand eines gedehnten Messingkristalls (23).

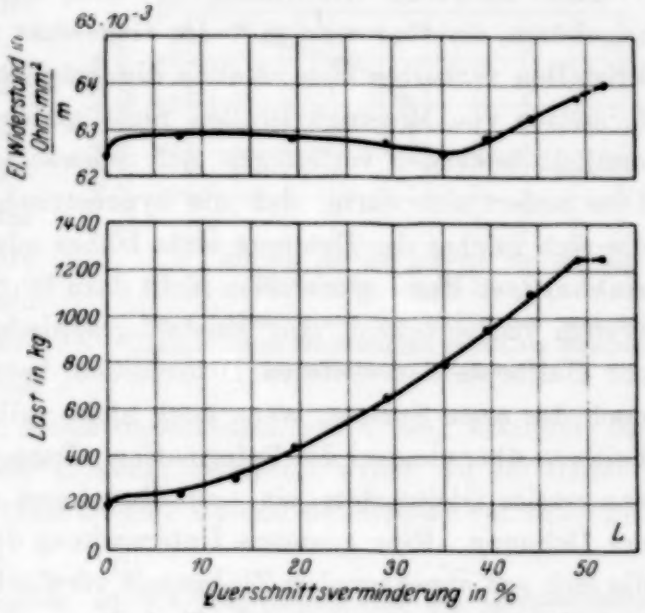


Fig. 3. Elektrischer und mechanischer Widerstand eines gedehnten Messingkristalls (*L*).

Die Leitfähigkeitsänderungen stehen nun offenbar in einem engen Zusammenhange mit den Deformationserscheinungen. Was zunächst

den Unterschied zwischen dem Kristall *L* und den beiden anderen anbetrifft, so beruht dieser, wie schon die Schaubilder in Fig. 1 bis 3 erkennen lassen, darauf, daß infolge der verschiedenen Orientierung (Tabelle 1) die Kraft- und Verformungsverhältnisse bei den letzteren Kristallen öfter wechseln. Die plötzlichen Änderungen des Kraftverlaufs in den Kurven entsprechen jedesmal einem Wechsel des Verformungsmechanismus, indem Gleiten auf einem Flächensystem plötzlich von Gleiten auf einem anderen System abgelöst wird, was sich mehrfach wiederholen kann. Die gestrichelten Kurventeile deuten dabei an, daß in diesen Bereichen die Gleitung sich nicht gleichmäßig über den ganzen Stab, sondern von einer Stelle ausgehend sich allmählich über den Stab erstreckt. (Die Querschnittsangaben bei den Schaubildern Fig. 1 bis 3 sind daher Mittelwerte). Gerade in diesen Gebieten nimmt nun der elektrische Widerstand erheblich zu, während der Gleitwiderstand sich verhältnismäßig wenig ändert. Fig. 1 bis 3 zeigen ferner, daß der Widerstandsanstieg nicht mit dem Wechsel des Gleitmechanismus beginnt, sondern schon vorher allmählich einsetzt. Dies entspricht der Beobachtung, daß auch vor dem plötzlichen Wechsel des Kraftverlaufs vielfach schwache Gleitlinien, die dem neueinsetzenden Flächensystem zugehören, sichtbar werden*. Im Gegensatz zu Aluminium- und Kupferkristallen verhalten sich nämlich die möglichen Gleitflächen bei der Deformation von Messingkristallen nicht gleichartig. Die zuerst in Wirksamkeit tretenden verfestigen sich schwächer als die nicht wirksamen. Dies äußert sich darin, daß die symmetrische Lage zweier Gleitflächen, die sich infolge der Dehnung stets früher oder später einstellt, bei hochzinkhaltigen Messingkristallen nicht dazu führt, daß sich das zweite Gleitsystem (entsprechend den kristallographischen Symmetrieverhältnissen) zur Hälfte an der weiteren Deformation beteiligt. Vielmehr beherrscht noch das erste System, wenn auch nicht vollständig, so doch noch eine Zeitlang überwiegend die Deformation. Dann setzt erst ziemlich plötzlich das zweite Gleitsystem ein und übernimmt nun den größeren Anteil an der Dehnung. Eine genauere Untersuchung dieser verwickelten Vorgänge, die sich mit abnehmendem Zinkgehalt verwischen und dem für Aluminium und Kupfer charakteristischen Verhalten nähern, ist im Institut in Angriff genommen worden.

In den Gebieten dagegen, in denen die Gleitvorgänge besonders ungestört ablaufen, und welche nach den Schaubildern eine erhebliche

* M. Masima und G. Sachs, a. a. O.

Verfestigung zur Folge haben, sind die Widerstandsänderungen gering. Es tritt sogar dabei mehrfach einwandfrei eine Verringerung des Widerstandes ein.

Schließlich ist noch die Widerstandserhöhung zu Beginn der Dehnung zu erörtern, die scheinbar keine Erklärung durch das Kraftschaubild findet. Es ist aber bekannt, daß gerade die ersten Verformungen Inhomogenitäten (innere Spannungen) des Kristalls zur Folge haben, die sich in der Polarität des Gleitwiderstandes, dem sogenannten Bauschingereffekt, auswirken *.

Es zeigt sich also, daß Gleitvorgänge nur dann eine Widerstandserhöhung zur Folge haben, wenn dadurch irgendwelche gröbere Störungen in der Homogenität des Kristallgitters nachweisbar entstehen. Läuft die Gleitung dagegen äußerlich glatt ab, so werden nach dem Widerstandsabfall zu urteilen, diese Störungen sogar wieder verringert. Die Verfestigung des Kristallgitters hat keinerlei erkenntlichen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit.

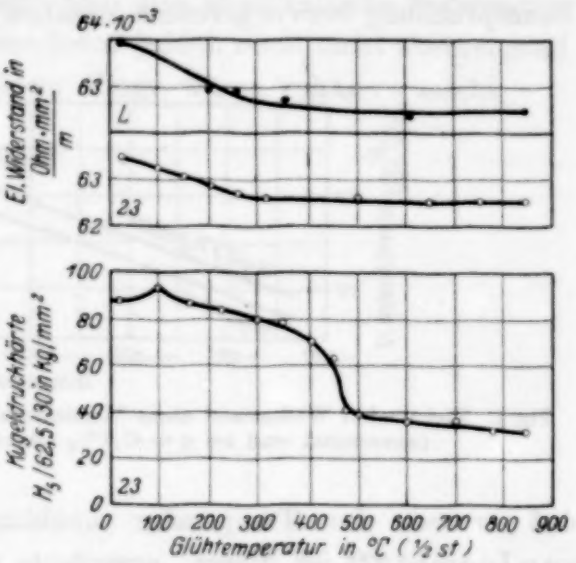


Fig. 4. Veränderung des elekrischen und des mechanischen Widerstandes gedehnter Messingkristalle beim Anlassen.

Leitfähigkeit und Anlassen. Auch die Versuche über die Wirkung zunehmender Anlaßtemperatur ergeben nach Fig. 4 eine andere Wirkung auf den elektrischen als auf den mechanischen Widerstand **. Die Leitfähigkeit nimmt schon bei niedrigen Anlaßtemperaturen stark ab, während die Kugeldruckhärte bis über 300° C wenig verändert wird. In der Gegend der Rekristallisationsgrenze (hier ∽ 460° C) und der Grenze vollständiger

* G. Sachs und H. Shoji, a. a. O.

** Als mechanische Kenngröße ist die Kugeldruckhärte auf Querschnitten gemessen worden (Kugeldurchmesser = 5 mm, Belastung = 62,5 kg, Eindruckdauer = 30 sec). Die Proben wurden stufenweise steigender Temperatur je $^1/_2$ Stunde ausgesetzt. Für Vergleichsversuche erscheint es ausreichend, diese geringe Anlaßdauer von $^1/_2$ Stunde zu wählen. Ob die festgestellten Größen sich überhaupt bei sehr langer Anlaßdauer Endwerten nähern, ist bisher nicht sichergestellt. Die Wahl einer längeren Anlaßdauer würde daher auch keinen grundsätzlichen Unterschied bedeuten. Bei der Dehnung ändert sich die Härte, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, ähnlich wie die Last.

mechanischer Entfestigung erreicht die Leitfähigkeit einen gleichbleibenden Wert, der teils höher liegt als der Wert des unverformten Kristalls, teils diesem etwa gleich ist. Mit der Rekristallisation ändert sich also die Leitfähigkeit nicht merklich; und auch die bei 850° schon eintretende Zinkverdampfung hat wenig Einfluß.

Die Änderung der Leitfähigkeit mit dem Anlassen ist danach ebenfalls erheblich anders als die des Gleitwiderstandes (Härte). Dagegen dürften die inneren Spannungen in ähnlicher Weise wie der elektrische Widerstand beim Anlassen abnehmen*. Die Härte zeigt den von feinkristallinem Material her bekannten Verlauf.

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Nach den Untersuchungen an feinkristallinem Material ist der durch mechanische Beanspruchung hervorgerufene Zusatzwiderstand dadurch gekennzeichnet,

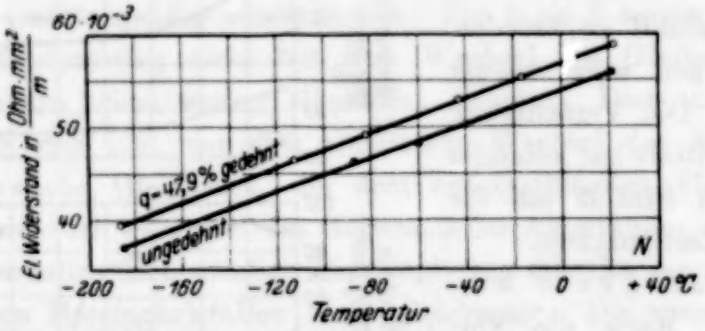


Fig. 5. Elektrischer Widerstand eines Messingkristalls (N) bei verschiedenen Temperaturen (unverformt und um $q = 47{,}9\,\%$ Querschnittsverminderung gedehnt).

daß er von der Temperatur unabhängig ist**. Von Geiss und van Liempt*** ist dieses „erweiterte Gesetz von Matthiessen" selbst bei den außerordentlich hohen Widerstandsänderungen (60%) von Wolframdraht infolge Ziehen und Anlassen bestätigt worden. Auch bei den Messingkristallen ist, wie Fig. 5 zeigt, die durch die Dehnung entstandene Widerstandserhöhung bei Temperaturen zwischen 20 und — 185° C**** mit hoher Annäherung gleichbleibend.

---

* G. Sachs und H. Shoji, a. a. O.

** Vgl. E. Grüneisen, Metallische Leitfähigkeit, Handbuch d. Physik XIII, 8, 47.

*** W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. anorgan. Chem. **133**, 107—12, 1924; **143**, 259—267, 1925; ZS. f. Phys. **41**, 867—871, 1927; **45**, 631—634, 1927.

**** Die Messungen bei den Zwischentemperaturen wurden in einem Dewargefäß mit Pentan, das mit Hilfe von flüssiger Luft auf eine beliebige Temperatur gebracht worden war, durchgeführt. Kontaktschrauben und Zuführungsdraht waren, um Thermoströme zu vermeiden, ebenfalls aus Messing.

Über die Natur des Zusatzwiderstandes besteht noch keine Klarheit. Nach der Elektronentheorie der metallischen Leitfähigkeit wird die Bewegung der Elektronen durch Störungen des Gitters erschwert*. Nach der vorliegenden Untersuchung haben diese Störungen nichts unmittelbar mit den mechanischen Zustandsänderungen des Stoffes (Verfestigung und Entfestigung) zu tun. Eher könnten die Anwesenheit und Verteilung innerer Spannungen — und zwar sowohl in kleinsten als auch in größeren Bereichen — für die Leitfähigkeitsänderungen verantwortlich gemacht werden. Eine experimentelle Prüfung etwaiger Zusammenhänge steht jedoch bisher noch fast ganz aus. Geiss und van Liempt** glauben zwar nach ihren in dieser Richtung hin unternommenen Versuchen die inneren Spannungen als unwesentlich und die Deformation der Elektronenhüllen als maßgebend ansehen zu können. Die physikalische Notwendigkeit einer solchen Unterscheidung erscheint jedoch noch nicht überzeugend klargelegt; weitere Versuche zu dieser Frage wären sehr erwünscht.

* Vgl. E. Grüneisen, a. a. O. S. 47.
** a. a. O.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Über das Bandenspektrum des Heliums.

Von **Walter Weizel** in Rostock.

(Eingegangen am 1. September 1928.)

Das He_2-Molekül, welches das Bandenspektrum des He verursacht, entsteht durch Vereinigung zweier angeregter (vermutlich metastabiler) He-Atome, nicht eines angeregten und eines normalen Atoms. Hiernach läßt sich ein Modell des He_2-Moleküls konstruieren, welches ein Schema der Terme des He_2 ergibt. Die Einordnung der bekannten Termwerte in dieses Schema stößt noch auf einzelne Schwierigkeiten. Eine Diskussion der von Dieke, Takamine und Suga gefundenen Banden $2p - 3x$ und $2p - 3y$ ergibt die Möglichkeit einer andersartigen Einordnung. Drei bisher nicht bekannte Banden werden mitgeteilt.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Erweiterung der Arbeit von Weizel und Füchtbauer* dar. Die dort gefundenen Kernschwingungsbanden wurden in einer Veröffentlichung von Curtis** und einer Arbeit von Dieke, Takamine und Suga*** bestätigt, so daß sich eine Mitteilung der genauen mit dem Gitter gemessenen Zahlwerte erübrigt. In den genannten Arbeiten wurde eine Anzahl anderer Banden mitgeteilt, die sich zum Teil in das Mullikensche Schema einfügen, zum Teil dessen Erweiterung erfordern. Die Art der Erweiterung ist in den Arbeiten von Hund**** über den Bau von Molekeln vorgezeichnet und wird im folgenden angegeben werden. Vorher müssen aber noch einige Betrachtungen über die Art des Zustandekommens des He_2-Moleküls angestellt werden, da sie Grundlagen zur Diskussion eines Termschemas liefern.

Die Bildung des He_2-Moleküls.

Im Grundzustand ist das Heliumatom unfähig, mit sich selbst oder mit anderen unangeregten Atomen Verbindungen einzugehen, was sowohl aus der Nichtexistenz derartiger Verbindungen wie aus der Abschätzung der durch Annäherung zweier Atome gewinnbaren Energie hervorgeht. Die Verhältnisse ändern sich aber wesentlich, wenn es sich um ein angeregtes Heliumatom handelt. Dieses hat in energetischer Hinsicht mehr Wasserstoff bzw. alkaliähnliches Verhalten als Edelgascharakter. Ein

* W. Weizel und Chr. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1928.
** W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 157, 1928.
*** G. H. Dieke, T. Takamine und T. Suga, ZS. f. Phys. **49**, 637, 1928.
**** F. Hund, ebenda **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927.

an ein angeregtes He-Atom herantretendes normales He-Atom kann z. B. durch Polarisation festgehalten werden, ein zweites angeregtes He-Atom kann ein Molekül mit gemeinsamen Elektronen bilden. Ähnliches gilt für andere als He-Atome. Die Existenz des dem Heliumbandenspektrum zugehörigen Moleküls ist damit hinreichend erklärt. Nicht erklärt ist, weshalb das Bandenspektrum des He_2 sehr leicht zu erhalten ist, während Verbindungen von He mit anderen Elementen Schwierigkeiten machen. Eingehende eigene Versuche mit Anordnungen, die nicht allzu weit von denen zur Erzeugung von He_2 abweichen, führten zu durchaus negativen Resultaten mit Neon, Wasserstoff, Stickstoff, Quecksilber, Kupfer und Zink als anderem Reaktionspartner.

Helium-Neongemische von den Zusammensetzungen: etwa 100 % Ne Spuren He, 90 % Ne und 10 % He, 75 % Ne und 25 % He, 50 % Ne und 50 % He, 25 % Ne und 75 % He, 10 % Ne und 90 % He, 5 % Ne und 95 % He, 2 % Ne und 98 % He, 1 % Ne und 99 % He, etwa 0,5 % Ne und 99,5 % He; Spuren Ne und etwa 100 % He wurden im Geisslerrohr bei ähnlichen Bedingungen, wie sie zur Erzeugung des He_2-Spektrums geeignet sind, untersucht. Der Druck wurde von etwa 2 bis 40 mm, die Entladungsform von nichtkondensiertem Wechselstrom bis zu stark kondensierter Entladung mit einem Resonanzinduktor variiert. Auch die Temperatur wurde bei einigen Gemischen um einige 100° verändert. Bei Gemischen mit mehr als 5 % Ne konnte nur das Ne-Spektrum und das Linienspektrum des He beobachtet werden. Bei 5 % Ne und stark kondensierter Entladung war He_2 eben erkennbar (die Banden bei $\lambda = 573$ und 465). Mit abnehmendem Ne-Gehalt wächst das He_2-Spektrum allmählich an. Andere Spektren als die Linienspektren von Ne und He und das Bandenspektrum von He_2 wurden in keinem Falle erhalten, auch nicht ein Spektrum von Ne_2.

Bei Zusätzen von H_2 und N_2 konnten ebenfalls keine neuen Spektren photographiert werden. Doch gelang es auch hier, He_2-Banden gleichzeitig mit sehr starken Balmerlinien und N_2-Banden zu photographieren.

Zinkdampf wurde dem Helium zugesetzt, indem ein Stück vakuumdestilliertes Zn in die heizbare Geisslerröhre eingeführt wurde. Durch Variation der Ofentemperatur zwischen 200 und 350° konnten wechselnde Zn-Dampfmengen in die Entladung gebracht werden. Wieder konnte He_2 neben Zn-Linien, die sogar die He-Serienlinien überwogen, gut beobachtet werden. Ein bisher unbekanntes Spektrum trat aber auch hier nicht auf. Sehr gut ließ sich bei diesen Versuchen beobachten, daß sich das He_2-Spektrum, wenn es durch zu viel Zn ausgelöscht wurde, durch Erhöhung der Stromdichte wieder hervorrufen läßt.

Geisslerröhren mit geeigneten Kupfer- oder gekühlten Quecksilberelektroden ergaben He_2-Spektrum und Hg- bzw. Cu-Spektrum gleichzeitig. Ein neues Spektrum wurde nicht gefunden. Die Cu- und Hg-Versuche sind von minderer Beweiskraft, da bei ihnen kaum eine Variation der Versuchsbedingungen erfolgte.

Oldenberg scheint es gelungen zu sein, Bandenspektren von Verbindungen von Argon und Krypton (nicht Helium) mit Quecksilber aufzufinden. Immerhin entstehen diese Verbindungen viel weniger leicht als He_2. Der Grund für dies Verhalten dürfte sein, daß beim Zusammentreffen von angeregtem He mit Heliumatomen keine oder die zur He_2-

Molekülbildung führende Reaktion eintritt, während die beim Zusammentreffen von angeregtem He mit anderen Atomen bevorzugte Reaktion die Anregung jener durch Stoß zweiter Art ist.

Es bleibt noch die Frage zu entscheiden, ob das He_2-Molekül zustande kommt durch Vereinigung eines angeregten und eines normalen oder zweier angeregter Heliumatome, d. h. ob das Molekül einen Energieinhalt von 20 oder von 40 Volt besitzt. Eine Analyse der für das He_2-Spektrum günstigen Anregungsbedingungen ergibt, daß der Energieinhalt 40 Volt beträgt. Dieser Betrag wird dem Molekül allerdings nicht in einem, sondern in zwei Elementarakten zugeführt.

Im Geisslerrohr ist die Zahl der Anregungen pro Sekunde und Kubikzentimeter eine für jeden Anregungszustand verschiedene Funktion der Stromdichte I, und zwar dürfte diese Funktion in erster Annäherung eine lineare sein. Ein Maß für die Konzentration der verschiedenen angeregten Zustände bietet das Serienspektrum des Heliums. Die Zahl der Stöße zwischen angeregten (es kommen wohl die metastabilen in Frage), und nicht angeregten pro Sekunde und Kubikzentimeter ist etwa proportional der Stromdichte selbst. Entstände He_2 durch diese Stöße mit einer gewissen Ausbeute, so müßte das Intensitätsverhältnis von Banden und Serienspektrum von der Stromdichte ziemlich unabhängig sein. Kommt dagegen He_2 durch Stöße zwischen zwei angeregten bzw. metastabilen He-Atomen zustande, so ist die Zahl der Molekülbildungen pro Sekunde und Kubikzentimeter proportional dem Quadrat von I und das Intensitätsverhältnis zwischen Serien- und Bandenspektrum proportional I selbst. Das Experiment zeigt, daß bei Gleichstrom die Intensität des Bandenspektrums gegenüber dem Serienspektrum bei großen Stromstärken und in Kapillaren, also mit der Stromdichte wächst. Als besonders günstige Entladung ist kondensierter Wechselstrom mit hoher Momentanstromdichte bekannt.

Die Angabe in älteren Arbeiten*, daß höherer Druck das Bandenspektrum begünstige, steht scheinbar im Widerspruch zu der dargelegten Auffassung vom Träger des Spektrums. Nach ihr müßte nämlich das Intensitätsverhältnis von Linien- und Bandenspektrum druckunabhängig sein. Stöße zwischen angeregten und normalen Atomen werden dagegen proportional dem Druck vermehrt. Eigene Versuche haben jedoch gezeigt, daß die Druckabhängigkeit im Gebiet von 1 bis 40 mm nur gering und wahrscheinlich kein primärer Einfluß ist, sondern von der Veränderung

* E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 402, 1913; W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 146, 1913.

der Entladung herrührt. Während der Widerstand von Geisslerröhren, mit unedlen Gasen gefüllt, bis zu etwa 1 mm sinkt, steigt der Widerstand eines He-Rohres von 15 bis 1 mm schon erheblich an, und der Energieumsatz sinkt. Bei Nachregulieren der Leistung ist ein Nachlassen des He_2-Spektrums kaum zu beobachten.

Von wesentlichem Einfluß auf die Intensität des Bandenspektrums sind Verunreinigungen des Heliums. Von Interesse ist, daß bei festgehaltenem Prozentgehalt an Verunreinigung bei Druckerniedrigung, also Erniedrigung des Partialdruckes der Verunreinigung, die Intensität des Bandenspektrums sich hebt. Wenn die Verunreinigung noch nicht so stark ist, daß auch das Linienspektrum des He zurücktritt und das Verunreinigungsspektrum vorherrscht, kann stets durch Erhöhung der Stromdichte auch das Verhältnis von Banden- zu Serienspektrum stark gebessert werden. Es konnten sogar Fälle beobachtet werden, wo bei Entladung ohne Vorfunken nur CO-Spektrum vorhanden war (kein He-Serienspektrum), und wo bei Einschalten der Funkenstrecke He_2 auftrat, fast wie in reinem Helium. Auch hierin tut sich die starke (quadratische) Abhängigkeit der Intensität des Bandenspektrums von der Stromdichte kund.

Die Wirkungen der Verunreinigungen sind folgendermaßen verständlich. Solange die Konzentration von metastabilen He-Atomen klein gegen die Konzentration der Verunreinigung ist, sind Stöße der metastabilen unter sich und damit Molekülbildungen selten gegen Stöße von metastabilen und Verunreinigungen. Die Zahl der Stöße von Verunreinigung mit metastabilen wächst proportional der Konzentration der letzteren, also mit der Stromdichte, die Molekülbildungen aber quadratisch mit der Stromdichte. Die Wirkung (Zahl der Stöße) der Verunreinigung muß mit deren Partialdruck abnehmen, während die Zahl der Molekülbildungen druckunabhängig ist.

Versuche, bei denen das Geisslerrohr geheizt wurde, zeigten ein besseres Hervortreten der Kernschwingungsbanden, d. h. daß Zustände mit höheren Schwingungsquantenzahlen bei höherer Temperatur häufiger sind. Dies erfordert entweder die Annahme, daß die Moleküle eine Anzahl Stöße mit normalen He-Atomen überdauern, oder daß bei der Bildung des Moleküls kinetische Energie der Wärmebewegung der Atome zur Anregung der höheren Schwingungsquanten mit verwendet werden kann.

Termschema des He_2-Moleküls.

Die von Mulliken eingeführten Bezeichnungen für die Elektronenterme sind nicht mehr imstande, alle aufgefundenen Terme zu benennen,

da deren Mannigfaltigkeit größer ist als die der Atomterme des Heliums, denen die Mullikensche Bezeichnung angepaßt ist. Die Theorie der Molekelzustände von Hund* ermöglicht eine Erweiterung des Mullikenschen Schemas. Sei i der Elektronendrehimpuls um die Kernverbindung (σ nach Mulliken), so mögen die Molekülzustände mit $i = 1, 2, 3, \ldots$ mit den großen griechischen Buchstaben Σ, Π, Δ, Φ bezeichnet werden**. Die einzelnen Elektronen werden wie bei Atomen durch kleine lateinische Buchstaben s, p, d ..., die man vor die großen griechischen setzt, charakterisiert, wobei die Komponente des Drehimpulses des Elektrons parallel zur Kernverbindung durch einen Index σ, π, δ angezeigt wird, z. B. d_π. Ein Term wird also beispielsweise bei zwei Elektronen geschrieben: $p_\pi d_\pi {}^3\Sigma$. Der hochgesetzte Index 3 vor Σ deutet die Multiplizität und damit das magnetische Moment der Elektronen an.

Das He_2-Molekül geht beim Auseinanderführen der Kerne in zwei getrennte He-Atome, beim Annähern der Kerne bis zur Verschmelzung in das Be-Atom über. Zwischen diesen beiden Grenzen liegen die Terme des He_2. Die Terme von 2 He und Be spalten beim Übergang zu He_2 in so viele Terme auf, als ihr statistisches Gewicht angibt. Die Terme von He_2 kann man auch durch folgende Überlegung finden.

Bei einem angeregten He-Atom bewegt sich das innere Elektron auf einer s-Bahn. Macht man nun die plausible Annahme, daß beim Annähern von zwei angeregten He-Atomen die inneren Elektronen auf s-Bahnen bleiben und ihre magnetischen Momente sich zu Null addieren, so braucht man nur die beiden äußeren Elektronen in Betracht zu ziehen. Das entstandene Gebilde hat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem He-Atom bzw. Erdalkaliatom und muß ein Singulett- und ein Triplettermsystem besitzen. An den Molekülkern (bestehend aus den beiden He-Kernen und den beiden inneren Elektronen) können durch Anlagerung eines dritten Elektrons drei verschiedene He_2^+-Molekülionen entstehen. Unter Nichtberücksichtigung der beiden inneren Elektronen können sie durch s_σ, p_σ und p_π bezeichnet werden, da das dritte Elektron ein s- oder p-Elektron und im letzteren Falle $i = 0$ oder $= 1$ sein kann. Durch Anlagern des vierten Elektrons entstehen dann die verschiedenen Termserien, deren Seriengrenzen die drei Termwerte der Molekülionen sind. Das vierte Elektron kann ein s-, p- oder d-Elektron sein, wobei s nicht, p in p_σ und p_π und d in d_σ, d_π und d_δ aufspaltet. Die i der einzelnen

* F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927.

** Die griechischen Buchstaben wurden von Hund vorgeschlagen, um die Terme als Molekülterme zu kennzeichnen.

Elektronen können sich addieren oder subtrahieren, so daß die in der folgenden Tabelle angegebenen Terme möglich sind.

Jeder Term vertritt eine Serie. Links stehen die Be-Terme, rechts die Terme getrennter He-Atome, wobei das höher angeregte Atom rechts geschrieben ist.

Be	He_2		2 He
$s\,s\,S$	$s\,s\,\Sigma_g$	(a)	$S+S$
$s\,p\,P$	$s\,p_\sigma\,\Sigma_u$	(a)	$S+P$
	$s\,p_\pi\,\Pi_u$	(a)	
$s\,d\,D$	$s\,d_\sigma\,\Sigma_g$	(a)	$S+D$
	$s\,d_\pi\,\Pi_g$	(a)	
	$s\,d_\delta\,\Delta_g$	(a)	
$p\,s\,P'$	$p_\sigma\,s\,\Sigma_u$	(b)	$P+S$
	$p_\pi\,s\,\Pi_u$	(c)	
$p\,p\,S'$	$p_\sigma\,p_\sigma\,\Sigma_g$	(b)	$P+P$
	$p_\sigma\,p_\pi\,\Pi_g$	(b)	
$p\,p\,D'$	$p_\pi\,p_\sigma\,\Pi_g$	(c)	
	$p_\pi\,p_\pi\,\Sigma_g$	(c)	
	$p_\pi\,p_\pi\,\Delta_g$	(c)	
$p\,d\,F'$	$p_\sigma\,d_\sigma\,\Sigma_u$	(b)	$P+D$
	$p_\sigma\,d_\pi\,\Pi_u$	(b)	
	$p_\sigma\,d_\delta\,\Delta_u$	(b)	
$p\,d\,F$	$p_\pi\,d_\sigma\,\Pi_u$	(c)	
	$p_\pi\,d_\pi\,\Sigma_u$	(c)	
	$p_\pi\,d_\pi\,\Delta_u$	(c)	
	$p_\pi\,d_\delta\,\Pi_u$	(c)	
	$p_\pi\,d_\delta\,\Phi_u$	(c)	

Sämtliche Terme können sowohl im Singulett- wie im Triplettsystem vertreten sein. Die zum Ion s_σ als Grenze gehörigen Terme sind durch (a), die zu p_σ gehörigen durch (b) und die zu p_π gehörigen durch (c) gekennzeichnet. Die stark umränderten Terme sollen im tiefsten Zustand (Hauptquantenzahl 2) nicht vorkommen, und zwar $p_\sigma\,s\,\Sigma$ und $p_\pi\,s\,\Pi$, weil sie in diesem Niveau mit $s\,p_\sigma\,\Sigma$ bzw. $s\,p_\pi\,\Pi$ zusammenfallen, die übrigen, weil im tiefsten Zustand keine d-Elektronen vorhanden sind. Die (b)- und (c)-Terme entsprechen den gestrichenen Erdalkalitermen, die (a)-Terme den normalen. Die Terme sind mit g bzw. u, d. h. gerade bzw. ungerade (even oder odd), bezeichnet, je nachdem die Summe der Absolutwerte der Elektronendrehimpulse gerad- oder ungeradzahlig ist. Gerade Niveaus sollen nur mit ungeraden kombinieren, und umgekehrt.

Will man daran festhalten, daß die bisher mit s, p und d bezeichneten Terme eine gemeinsame Seriengrenze besitzen, so wird man sie mit $s\,s\,\Sigma$, $s\,p_\pi\,\Pi$ und $s\,d_\delta\,\Delta$ bezeichnen. s und d sind dann gerade, p ungerade. Die Niveaus x, y und z kombinieren sämtlich mit p, sind also alle gerade. Unter den (a)-Termen stehen aber nur noch zwei gerade Niveaus zur Verfügung, es muß also mindestens einer der fünf mit p kombinierenden Terme ein gestrichener sein. Sichere Aussagen über diese Frage wird man erst machen können, wenn höhere Serienglieder dieser Terme gefunden sind und hieraus sich entscheiden läßt, welche Terme zur gleichen Grenze gehen.

Die Terme x, y und z.

Die Niveaus x, y und z sind von Dieke, Takamine und Suga* aufgefunden und untersucht worden. Eine Deutung dieser Niveaus ist aber nicht erfolgt.

Das x-Niveau besitzt nur geradzahlige Rotationsterme, mit $j = 2$ beginnend. Es erhebt sich die Frage, ob es sich um ein Σ-, Π- oder Δ-Niveau handelt. Π- und Δ-Terme sollen zwei Folgen von Rotationsniveaus besitzen, eine geradzahlige und eine ungeradzahlige. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint also x als ein Σ-Term. Dem steht das Fehlen des Rotationsniveaus $j = 0$ entgegen, welches nur in der Linie P_1 auftreten soll. Die Wellenzahl dieser Linie berechnet sich folgendermaßen:

Jeder Rotationsterm $F_{(j)}$ wird formal $F_{(j)} = B_j\,j\,(j+1)$ geschrieben. Der Grenzwert von B_j für verschwindende j ergibt dann den Wert B, der in die eigentliche Termformel einzusetzen ist.

$$F_{(j+2)} - F_{(j)} = B_{(j+2)} \cdot (j+2)(j+3) - B_j\,j\,(j+1),$$
$$= j^2\,(B_{j+2} - B_j) + j\,(5\,B_{j+2} - B_j) + 6\,B_{j+2}.$$

In erster Näherung ist $B_{j+2} = B_j$, dann ist

$$F_{(j+2)} - F_{(j)} = 4\,j\,B_j + 6\,B_j,$$
$$B_j = \frac{F_{(j+2)} - F_{(j)}}{4\,j + 6}.$$

j	$\frac{\nu(j+1) - \nu(j-1)}{R_{(j)} - P_{(j)}}$	Δ	B_j
1			
3	92,07	52,66	6,58
5	144,73	52,81	6,57
7	197,54	52,13	6,58
9	249,67	52,03	6,57
11	301,70	51,25	6,56
13	352,95		6,54

* W. E. Dieke, T. Takamine und T. Suga, ZS. f. Phys. **49**, 637, 1828.

Aus obenstehender Tabelle, in der die ersten und zweiten Termdifferenzen wie die B_j verzeichnet sind, ergibt sich

$$\lim_{j=0} B_j = B = 6{,}58.$$

Setzt man B_0 und B_2 gleich B, so erhält man die beiden ersten Terme $x(0) = 0$ und $x(2) = 39{,}50$. Aus der Linie P_3 berechnet sich die Nullinie.

$$P_3 = \nu_0 + x(2) - p_a(3).$$

Man erhält $\nu_0 = 16086{,}71$.

Hieraus berechnet man P_1 zu etwa 16072,05. In der Tat findet sich eine schwache Linie bei 16072,4, die jedoch von Dieke, Takamine und Suga als $Q_{(4)}$ bezeichnet wird, die aber ihrer Intensität nach schlecht in den Q-Zweig paßt. Trotzdem bleibt eine Schwierigkeit bestehen. Wenn x ein Σ-Term ist, sollte es ein ungerader sein, da die Rotationsniveaus geradzahlig sind, im Gegensatz zu denen der übrigen Σ-Terme. Dies würde jedoch die Regel, daß ungerade Terme nur mit geraden kombinieren, verletzen, denn p ist als der ungerade Term $s\,p_\pi\,\Pi$ angenommen.

Noch merkwürdiger als die Bande $2p - 3x$ erscheint die Bande $2p - 3y$. Bei ihr soll ein Q-, ein R- und ein S-Zweig vorkommen. Im S-Zweig ändert sich j um 2. Ein solches Verhalten wäre denkbar, wenn in einem der beiden Niveaus der Elektronenspin an die Achse, im anderen an die Rotation gekoppelt wäre. Eine analoge Bande tritt aber auch im Parasystem auf, und man ist vor die Wahl gestellt, entweder auf die Erklärung des S-Zweiges durch den Spin oder auf die Zuordnung des Ortho- und Parasystems zum Triplett- und Singulettsystem zu verzichten. Um diesem Dilemma zu entgehen, soll versucht werden, die Zweige der Bande einfach als P-, Q- und R-Zweig anzusehen, wobei P an Stelle von Q, Q von R und R von S tritt.

Die nachgewiesenen Kombinationsbeziehungen benutzen nur Termdifferenzen des Endniveaus und können sowohl für Q-, R-, S-, wie auch für P-, Q-, R-Zweig erfüllt sein. Es handelt sich nur um die Frage, ob die Rotationsterme des y-Niveaus geradzahlig oder ungeradzahlig zu numerieren sind. In der folgenden Tabelle sind die Termdifferenzen $y(j+2) - y(j)$ mit den Differenzen der geraden wie der ungeraden $3p$-Terme zusammengestellt.

Die offenbar bessere Anpassung der y-Differenzen an die geradzahligen $3p$-Differenzen hat wohl die Entdecker der Bande veranlaßt, die y-Terme mit 2, 4, 6 zu beziffern. Nur der Wert 89,52 fällt stark heraus

j	$p(j+3)-p(j+1)$	$y(j+3)-y(j+1)$ bzw. $y(j+2)-y(j)$	Δ_2	$p(j+2)-p(j)$
1	99,25	89,52	63,64	71,26
3	155,58	153,16	57,26	128,72
5	211,35	210,42	53,48	185,35
7	266,64	263,90	51,36	242,32
9	320,55	315,26	49,95	296,46
11	373,63	365,21	48,49	350,56
13	425,41	413,70	47,45	403,43
15	—	461,15	46,13	454,86
17	—	507,28		

und müßte als gestört angesehen werden. Der ganz regelmäßige Gang der zweiten Differenzen läßt aber eine Störung unwahrscheinlich erscheinen und auf einen unverhältnismäßig großen $\lim_{j=0} B_j = B$ schließen. Die zu den Differenzen gehörigen B_j-Werte für gerade und ungerade j zeigt folgende Zusammenstellung:

B_j gerade	$y(j+2)-y(j)$	$B_{(j)}$ unger.	B_j gerade	$y(j+2)-y(j)$	$B_{(j)}$ unger.
6,39	89,52	8,95	6,78	365,21	7,30
6,97	153,16	8,50	6,68	413,70	7,12
7,02	210,42	8,11	6,58	461,15	6,99
6,94	263,90	7,76	6,50	507,28	6,86
6,85	315,26	7,50			

Der Gang der B_j ist regelmäßig für ungerade, unregelmäßig für gerade Numerierung. Die Extrapolation von B ist nur mit geringer Genauigkeit auszuführen und ergibt etwa 9,45. Dieser Wert ist erheblich größer als die sonst bei Helium vorkommenden B-Werte. Für die Rotationsterme von y berechnen sich nachstehende Werte:

j	$y(j)$	j	$y(j)$
1	18,90	11	1051,16
3	108,42	13	1416,37
5	261,58	15	1830,07
7	472,00	17	2291,22
9	735,90	19	2798,50

Da nur eine Termfolge vorhanden ist, wird man y als einen Σ-Term ansprechen. Dieser Term soll ungerade Rotationsterme besitzen und mit $2\,s\,p_\pi\,\Pi$ kombinieren, es tritt also hier keine Schwierigkeit auf*.

* Während der Drucklegung dieser Arbeit gelang mir der Nachweis, daß $s = s\,s\,\Sigma$, $p = s\,p_\pi\,\Pi$, $d = s\,d_\delta\,\Delta$, $z = s\,d_\sigma\,\Sigma$ und x und y zusammen nur ein Term, nämlich $s\,d_\pi\,\Pi$ sind. Eine ausführliche Behandlung wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

Neu aufgefundene Banden.

Eine ziemlich starke, bisher nicht eingeordnete Bande liegt bei $\lambda = 414\,\mathrm{m}\mu$. Sie besteht aus einem P- und einem R-Zweig, bei denen im Anfang eine sehr große Störung liegt. Auch ein Q-Zweig scheint vorhanden zu sein, doch ist die Einordnung dieser Linien unsicher.

Bande bei $\lambda = 414\,\mathrm{m}\mu$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
2	3	4165,92	23 997,58	6 u	4160,64	24 028,04	7	4154,02	24 066,29
4	5	71,13	967,60	4	60,23	030,41	6	48,66	097,38*
6	8	75,56	942,17*	7	59,45	034,86	6	46,05	112,58
8	8	82,67	901,44	7	58,56	040,05	6	41,89	136,78
10	8	88,22	869,76	8	57,60	045,57	7	38,13	158,73
12	8	94,18	835,87	7	56,85	050,47	7	34,75	178,48
14	8	4200,40	800,57	7	56,24	? 053,87	6	31,67	196,42
16	6	06,84	764,14				4	28,99	212,23

j	$\left.\begin{matrix} F(j+2)-F(j) \\ = R(j)-P(j+2) \end{matrix}\right\rangle$	Δ_2	B_j	$F(j+1)-F(j-1) = R(j)-P_j$	Δ_2	B_j
2	98,69		7,04	68,74		6,87
		56,52			61,04	
4	155,21		7,06	129,78*		7,21
		55,93			50,63	
6	211,14		7,04	170,41*		6,56
		55,88			54,93	
8	267,02		7,03	235,34		6,93
		55,84			53,63	
10	322,86		7,03	288,97		6,89
		55,15			53,64	
12	377,91		7,01	342,61		6,86
		55,37			53,24	
14	432,28		6,97	395,85		6,83
					53,24	
16	—		—	448,09		6,80

Keines der beiden Niveaus ist eins der bisher bekannten. Die f-Terme sind mit 2, 4, 6 ..., die F-Terme sind mit 1, 3, 5 ... zu numerieren. $F_{(5)}$ ist stark gestört. Für B wird man bei den f-Termen etwa 7,05 extrapolieren, bei den F-Termen ist die Extrapolation unsicherer. Da das Mittel von $B_{(6)}$ und $B_{(4)}$ jedoch 6,88 ergibt, wird der Wert 6,87 für B ziemlich gut sein. Die Termwerte gibt folgende Tabelle:

j	f	j	F	j	f	j	F
0	0	1	13,77	10	774,66	11	907,01
2	42,30	3	82,51	12	1097,52	13	1249,62
4	141,29	5	212,29*	14	1475,43	15	1645,47
6	296,50	7	382,70	16	1907,71	17	2093,56
8	507,64	9	618,04				

Bei der Numerierung der Linien ist angenommen, daß f der Endterm ist, anderenfalls wären die Linien mit 1, 3, 5 ... zu beziffern. Die Nullinie liegt für f als Endterm bei $\nu_0 = 24026{,}23$.

Über die Elektronenterme lassen sich vorläufig nur Vermutungen aussprechen. Zur Abkürzung sei die Bande bei 414 mit $2u - nv$ bezeichnet, wobei möglicherweise $2u$ mit f und $2sp_o\Sigma$ zu identifizieren wäre.

Ferner fand ich bei $\lambda = 472$ mμ die Bande $2'p - 4's$ des Singulettsystems. Die folgende Tabelle gibt die Zahlwerte der Linien. Der P-Zweig konnte nicht weiter verfolgt werden, da der verwendete Spektrograph eine Beobachtung weiter nach Rot hin nicht erlaubte.

Bande bei $\lambda = 472$ mμ. $2\,^1p - 4\,^1s$.

j	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	4	4723,86	21 163,16	—	—	—
2	5	4730,41	21 133,91	—	—	—	0	4714,56	21 204,96
3	—	—	—	6	24,26	161,44	—	—	—
4	6	37,23	103,51	—	—	—	3	08,79	230,96
5	—	—	—	6	24,93	158,44	—	—	—
6	5	44,34	071,89	—	—	—	1	03,27	255,87
7	—	—	—	6	26,00	153,65	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0	4698,18	278,91
9	—	—	—	4	27,29	147,88	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	4	28,92	140,57	—	—	—

Den Vergleich der Endtermdifferenzen mit den entsprechenden der Bande $2'p - 3\,^1s$ zeigt folgende Tabelle:

j	$R_{(j)} - P_{(j+2)}$	$R_{(j)} - Q_{(j+1)}$	$Q_{(j+1)} - P_{(j+2)}$	$R_{(j)} - P_{(j+2)}$	$R_{(j)} - Q_{(j+1)}$	$Q_{(j+1)} - P_{(j+2)}$
	Bande bei 472 mμ			Bande bei 659 mμ		
0	—	—	29,25	—	—	27,72*
2	101,45	43,52	57,93	101,76	43,75	58,01
4	159,07	72,52	86,55	—	—	86,30
—	—	102,22	—	—	102,22	—
—	—	131,03	—	—	131,12	—

Für den Anfangsterm erhält man: $s(3) - s(1) = 71{,}05$, $s(5) - s(3) = 127{,}45$ und $s(7) - s(5) = 183{,}98$; für die B_j-Werte: 7,10, 7,09, 7,07. B wird zu 7,11 extrapoliert.

* Unsicher.

Man erhält folgende Termwerte:

$s(1) = 14{,}20$, $s(3) = 85{,}25$, $s(5) = 212{,}70$, $s(7) = 396{,}68$.

Die Nullinie berechnet sich zu $\nu_0 = 21\,163{,}23$. Daraus erhält man den Term $4\,{}^1s = 7333{,}5$ und dessen effektive Quantenzahl 3,8685.

Eine andere Bande, vielleicht $2\,{}^3p - 4\,{}^3d$ des Triplettsystems, konnte bei $\lambda = 440\,\mathrm{m}\mu$ gefunden werden.

Bande bei 440 mμ. ($2\,{}^3p - 4\,{}^3d$.)

j	P-Zweige			Q-Zweige			R-Zweige		
	I	λ	ν	I	λ	ν	I	λ	ν
1	—	—	—	—	—	—	7	3996,82	22 737,35
2	—	—	—	6	4002,47	22 708,14	5	92,80	758,14
3	3	4411,08	22 663,85	6	01,34	714,00	6	89,19	776,77
4	4 *u*	12,79	655,95	6	00,44	718,62	—	—	—
5	6	14,82	644,65	4	3999,08	725,74	5	81,18	818,48
6	1	15,70	640,11	9	97,80	732,26	—	—	—
7	6	17,89	628,90	—	—	—	3	73,09	860,72
8	—	—	—	6	95,00	746,75	—	—	—
9	6	20,96	613,82	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	5	92,30	760,73	—	—	—
11	5	23,82	598,76	—	—	—	—	—	—

Die Endtermdifferenzen, verglichen mit denen für $2\,{}^3p$, zeigt folgende Zusammenstellung:

j	$R_{(j)} - Q_{(j+1)}$ $2p - 4d$	$Q_{(j+1)} - P_{(j+2)}$ $2p - 4d$	$R_{(j)} - Q_{(j+1)}$ $2p - 3d$	$Q_{(j+1)} - P_{(j+2)}$ $2p - 3d$
1	29,21	44,29	43,95	29,01
2	44,14	58,05	57,85	43,95
3	58,15	73,97	73,79	57,85
4	—	85,63	86,19	—
5	86,22	103,36	103,15	86,19
6	—	—	—	—
7	113,97	132,93	132,44	114,37
8	—	161,97	161,42	—

Bemerkenswert sind die Anfangstermdifferenzen $R(3 - P(3) = 112{,}92$, $R(5) - P(5) = 273{,}83$, $R(7) - P(7) = 231{,}82$. Die zugehörigen Werte B_j sind: 8,06, 7,90, 7,72. Der Wert B ergibt sich zu etwa 8,14. Hieraus errechnen sich die Anfangsterme zu den nebenstehend angegebenen Werten und die Nullinie zu 22 703,15. Der Anfangselektronenterm ist 6814,0, was einer effektiven Quantenzahl 4,013 entspricht.

j		j		j	
2	48,80	5	242,17	8	567,57
3	98,79	6	335,55	9	—
4	161,72	7	—	10	855,54

Bei dieser Bande kehrt der große B-Wert, der bei dem y-Niveau aufgefallen war, wieder. Das neue Niveau hat zwar zwei Folgen von Rotationstermen, doch ist die ungerade Folge viel schwächer, während diese bei y allein vorhanden ist. Aus diesem Grunde kann das Niveau nicht $4\,y$ sein. Auch die effektive Quantenzahl stimmt schlecht zu $4\,y$, doch ist dies viel weniger ausschlaggebend, da y eine andere Seriengrenze als p haben kann. Für nicht unwahrscheinlich halte ich, daß die Bande $2\,^3p - 4\,^3d$ ist.

Zusammenfassung.

1. Eine Betrachtung der Anregungsbedingungen für das Bandenspektrum des Heliums ergibt, daß das He_2-Molekül durch Verbindung zweier angeregter (metastabiler) Heliumatome und nicht eines angeregten und eines normalen zustande kommt.

2. Eine Erweiterung des Mullikenschen Termschemas wird, Hunds Theorie der Molekelspektren folgend, entwickelt.

3. Eine Diskussion der x- und y-Niveaus zeigt die Möglichkeit einer anderen Ordnung jener Terme.

4. Drei neue Banden werden mitgeteilt. Eine von diesen kann als $2\,^1p - 4\,^1s$ des Parasystems vollständig eingeordnet werden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. Füchtbauer für sein reges Interesse an dieser Arbeit und die Überlassung der zur Durchführung notwendigen Apparate, sowie Herrn Prof. Hund, der mich durch viele wertvolle Hinweise und Ratschläge unterstützte. Ferner danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch deren reiche Unterstützung mir diese Arbeit ermöglicht wurde.

Rostock, 29. August 1928.

Über die Einsatzspannung des Geigerschen Spitzenzählers.

Von **Otto Klemperer** in Kiel.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1928.)

Für alle Zählerdimensionen, Gasdrucke und Gasarten ist die Einsatzspannung eines Spitzenzählers gegeben durch nur zwei Konstanten: Die Zahl der positiven Ionen, die aufgewandt werden muß, um ein Elektron aus der Metalloberfläche zu befreien, und die Reichweite des Elektrons. Abweichungen hiervon treten nur bei extrem hohen Ionengeschwindigkeiten auf.

1. Theoretische Überlegungen. In einer früheren Arbeit* konnten Geiger und der Verfasser zeigen, daß im Spitzenzähler bei niedrigem positiven Gehäusepotential die Spitzenstromstöße pro α-Teilchen kleiner als 10^{-13} Amp. sec sind, und daß mit wachsender Gehäusespannung bei einer ganz bestimmten Grenze der Stromstoß plötzlich auf 10^{-10} bis 10^{-11} Amp. sec heraufspringt. Diese „Einsatzspannung" ließ sich bei einzelnen Zählerindividuen genauer als auf 1 Prom. angeben. Es lag deshalb nahe, diese experimentell vorzüglich faßbare Spannungsgröße durch theoretische Überlegungen dem Verständnis näher zu bringen, um sie vielleicht als eine Präzisionsmeßmethode gewisser physikalischer Konstanten zu verwerten.

Der Auslösevorgang beginnt damit, daß positive Ionen, die z. B. von der α-Ionisation herrühren, von der negativ geladenen Kugelspitze angezogen werden. Das langsame positive Ion wirkt nun nach Holst und Oosterhuis**, Taylor*** und Müller**** keinesfalls dadurch, daß es auf seinem Wege Gasmoleküle ionisiert, sondern erst, wenn es vor der Spitze angelangt ist, kann es dort manchmal in einer bisher noch nicht eindeutig geklärten Weise ein Elektron aus dem Metall befreien. Ein Elektron möge mit der Wahrscheinlichkeit j vom Ion befreit werden, es müssen also im Mittel $1/j$ positive Ionen auf die Spitze auftreffen, damit ein freies Elektron ausgelöst wird. Dieses Elektron wird zum Gehäuse hin beschleunigt, und möge durch Stoß auf die Gasmoleküle längs seines Weges neue Ionen erzeugen. Auslösung eines Spitzenstromstoßes erfolgt aber erst dann, wenn die Zahl der auf diese Art erzeugten Ionen mindestens

* H. Geiger und O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928.
** H. Holst und E. Oosterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.
*** J. Taylor, ZS. f. Phys. **45**, 620, 1927.
**** W. Müller, ZS. f. Phys. **48**, 624, 1928.

gleich der Zahl der vom α-Teilchen primär erzeugten Ionen ist. Das aus der Spitze ausgelöste Elektron habe, bis es sich an ein Gasmolekül anlagert und zum negativen Ion wird, im Zähler die Reichweite R. Die zu R im feldfreien Raume gehörige Anfangsgeschwindigkeit möge V_0 Elektronenvolt betragen. Es muß also im Zähler bereits längs der Strecke R der Spannungsabfall V_0 vorhanden sein. Ein Potential V_1 im Abstande r_1 vom Kugelzentrum berechnet sich aus dem Kugelradius r und dem Kugelpotential V zu

$$V_1 = V \cdot \frac{r}{r_1}. \tag{1}$$

Es soll nun ein Potentialabfall $V - V_0 = V_1$ längs der Strecke R erreicht sein, also:

$$V - V_0 = \frac{Vr}{R+r}; \qquad V = \frac{V_0}{1 - \frac{r}{R+r}},$$

oder setzt man in üblicher Weise R_0 gleich der Reichweite unseres Elektrons von der Geschwindigkeit V_0 bei 1 cm Hg-Druck und 0^0 C, so erhält man:

$$V = V_0\left(\frac{(1+\alpha t) \cdot rp}{R_0} + 1\right). \tag{2}$$

Die Einsatzspannung V unseres Zählers mit der Kugel oder der Spitze vom Krümmungsradius r cm, welcher gefüllt ist mit irgend einem Gase vom Drucke p cm Hg, bei der Temperatur t^0, ist also nach (2) gegeben durch die Elektronengeschwindigkeit V_0 und die ihr in dem betreffenden Zählergase entsprechende Elektronenreichweite R_0. V_0 bzw. R_0 werden durch die Zahl j diktiert, indem nämlich $\frac{V_0}{\varepsilon} = \frac{1}{j}$ Ionenpaare vom Elektron auf seinem Wege R erzeugt werden müssen, damit wieder ein Elektron in folgender Generation aus der Zählerspitze befreit werden kann. ε ist dabei der Ionisierungsaufwand, d. h. die Arbeit, welche ein Elektron zur Erzeugung eines Ionenpaares verausgaben muß, und diese ist nach neueren Anschauungen* unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit. Wir erhalten so die Einsatzspannung des Zählers aus den beiden Atomkonstanten R_0 und j, ohne daß wir irgendwelche veränderliche Parameter einzuführen brauchen. Die graphische Darstellung muß sowohl für $V = f(p)$ als auch für $V = f(r)$ gerade Linien er-

* H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. (4) **80**, 261, 1926. — E. Buchmann, Dissertation, Kiel 1928.

geben. Vorausgesetzt ist dabei, daß j konstant bleibt, ferner, daß die Geschwindigkeit unserer positiven Ionen so klein bleibt, daß sie nicht die Gasmoleküle ionisieren, und schließlich, daß man die Mitwirkung der Stoßionisation negativer Ionen, die fast nur schwache Felder zu durchlaufen haben, vernachlässigen kann.

2. Messung der Einsatzspannung. Die Gültigkeit unserer Formel soll geprüft werden, erstens für Luft, zweitens für ein Gas mit schwer beweglichen Ionen: Kohlensäure, drittens für ein Gas mit extrem leicht beweglichen Ionen: Wasserstoff. Diese Gase wurden gewaschen und scharf getrocknet in den Zähler eingefüllt. Die experimentelle Untersuchung der Einsatzspannung vom Durchmesser des wirksamen Kügelchens und vom Gasdruck wurde in einem gewöhnlichen Spitzenzähler ausgeführt, dessen zylindrisches Gehäuse 4 cm Durchmesser hatte, und dessen Stirnwand sich in 1 cm Abstand vom Kügelchen befand. Dicht vor der mit Glimmer verschlossenen Zähleröffnung stand ein α-Präparat, welches $^1/_{10}$ mg Ra äquivalent war. Die am Zählergehäuse liegende positive Spannung wurde dann allmählich soweit gesteigert, bis das mit der Kugelspitze verbundene Fadenelektrometer plötzlich die ersten Ausschläge zu registrieren begann. Eine solche Einsatzspannung war auf Bruchteile eines Promille definiert, sie war immer wieder mit dieser Genauigkeit an demselben Zähler reproduzierbar, und sie war unabhängig von der Stärke des α-Präparats, wenn genügend viele α-Strahlen in den Zähler eintraten. Bei verschiedenen äußerlich gleichen Zählern konnten Verschiedenheiten der Einsatzspannungen bis auf wenige Prozente herabgedrückt werden, wenn die Kügelchen hochglänzende Oberfläche zeigten, wirklich kugelrund waren, und wenn die Stiele, auf denen sie saßen, genügend dünn und lang gewählt wurden. Eine rauhe Oberfläche kann nämlich Vorsprünge enthalten, an denen die Entladung vorzeitig einsetzt, und zu kurze oder zu dicke Stiele verkleinern die Kraftliniendichte am Kügelchen. Es erwies sich als notwendig, daß die Stiele mindestens 3 mal kleineren Durchmesser wie die Kügelchen hatten, anderenfalls ist der effektive Krümmungsradius größer als der wirklich am Mikroskop beobachtete. So entsprach z. B. einem Kügelchen vom Durchmesser 0,6 mm an einem Stiel vom Durchmesser 0,4 mm ein Effektivdurchmesser von etwa 0,9 mm, eine Nadel, deren Spitze einen Krümmungsradius von einigen hundertstel Millimetern hatte, zeigte einen effektiven Krümmungsradius von 0,4 mm*.

* Man wird danach leicht einsehen, weshalb die von I. E. Schrader, Phys. Rev. **6**, 292, 1915 veröffentlichten Resultate von den unseren in jeder Beziehung abweichen.

Die Resultate in Luft enthält Tabelle 1. In Fig. 1 sind die Einsatzspannungen V als Funktion des Kugeldurchmessers Φ aufgetragen. Man erhält für jeden Druck eine Gerade von der Form:

$$V = \frac{dV}{d\Phi} \cdot \Phi + V_0,$$

wo $\frac{dV}{d\Phi}$ eine Funktion des Druckes ist, und V_0 eine vom Druck unabhängige Konstante ergibt, in der sich alle Linien beim extrapolierten Durchmesser Null schneiden.

Tabelle 1. Einsatzspannungen in Luft, gemessen in Volt.

Kugeldurchmesser in cm	Bei 10 cm	20 cm	40 cm	76 cm Hg-Druck
$8 \cdot 10^{-3}$	700	800	1040	1400
$12{,}5 \cdot 10^{-3}$	760	960	1320	1900
$16 \cdot 10^{-3}$	840	1100	1580	2370
$23 \cdot 10^{-3}$	930	1300	1890	2900

Wenn also der Kugeldurchmesser gegen Null konvergiert, d. h. wenn sich das Potentialgefälle immer näher an der Kugel konzentriert, dann konvergiert die Einsatzspannung gegen eine gewisse „Grenzspannung“ V_0. Im Falle einer äußerst kleinen Kugel würden die von der Kugel ausgehenden Elektronen auf die der Grenzspannung entsprechende Geschwindigkeit beschleunigt werden, und sich dann längs einer der Grenzspannung entsprechenden Reichweite in einem praktisch feldfreien Raume im Gase auslaufen. Bei den gewöhnlichen Kugeln liegt aber ein bedeutender Teil des Potentialgefälles in merklicher Entfernung von der Kugeloberfläche, so daß ein von der Kugel emittiertes Elektron sich bereits an ein Gasmolekül anlagert und zum negativen Ion wird, ehe es die ganze Spannung durchfallen hat. Es bleibt also eine gewisse Restspannung $V' = V - V_0$ für die Elektronenbeschleunigung ungenutzt, und der ganze Entladungsvorgang im Zähler spielt sich über-

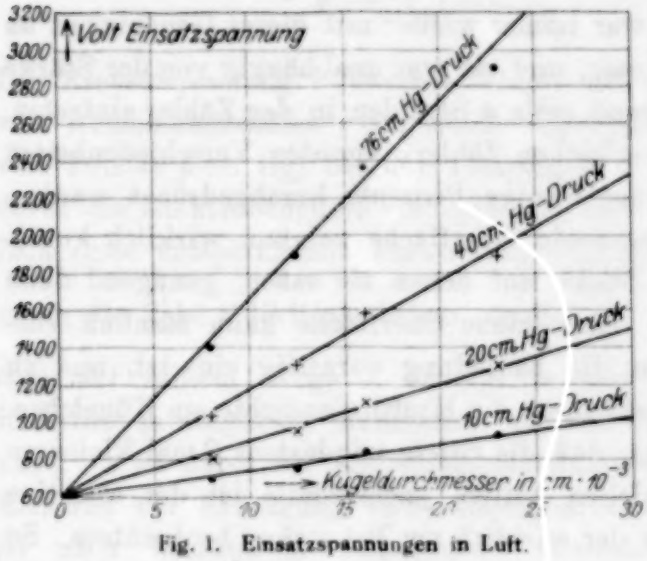


Fig. 1. Einsatzspannungen in Luft.

raschenderweise in einem sehr kleinen Raume ab, der nur Bruchteile von Millimetern von der Kugel entfernt ist. Trägt man die Neigungen unserer Geraden von Fig. 1 als Funktion der zugehörigen Drucke auf, so erhält man (vgl. Fig. 3) eine Gerade durch den Koordinatenanfangspunkt.

Wir erhalten ebenfalls gerade Linien, wenn wir für jeden Kugelradius die Einsatzspannung als Funktion des Druckes auftragen. Diese Linien schneiden sich alle beim Drucke Null und der Grenzspannung V_0, es soll aber nicht damit gesagt sein, daß auch bis herab zu den tiefsten Drucken die Einsatzspannung linear mit dem Druck abnimmt (vgl. Kap. 3). Alle unsere Ergebnisse von Tabelle 1 lassen sich numerisch darstellen durch die Gleichung:

$$V = 1400\, p \cdot \Phi + 600$$

oder nach Gleichung (2) mit $\alpha = 1/273$ und $t = 20^0$ C:

$$V = 600\left(r.p.\frac{1{,}07}{0{,}23} + 1\right).$$

Wir finden deshalb, wenn wir den Ionisierungsaufwand $\varepsilon = 35$ Volt zugrunde legen, daß die Wahrscheinlichkeit j, mit der ein Elektron von einem Ion befreit wird, etwa $^1/_{17}$ ist. Die Werte, die in der Literatur* für j angegeben werden, sind sehr verschieden, sie widersprechen aber innerhalb ihrer sehr großen Ungenauigkeit nicht dem hier gefundenen. Die Reichweite des 600 Volt-Elektrons ist im feldfreien Raume von Lehmann und Osgood** zu 0,25 cm für 1 cm Hg-Druck direkt gemessen worden, stimmt also in den zu erwartenden Grenzen gut mit dem hier gefundenen $R = 0{,}23$ cm überein.

Tabelle 2. Einsatzspannungen in Kohlensäure, gemessen in Volt.

Kugeldurchmesser in cm	Bei 10 cm	20 cm	40 cm	60 cm	76 cm Hg-Druck
$10 \cdot 10^{-3}$	810	1040	1390	1660	1810
$12{,}5 \cdot 10^{-3}$	860	1110	1590	1980	2200
$16 \cdot 10^{-3}$	940	1260	1830	2300	2590
$23 \cdot 10^{-3}$	1030	1500	2200	2860	disruptiv

Die Meßresultate für Kohlensäure sind in Tabelle 2 gegeben. In Fig. 2 sind für die einzelnen Kugeldurchmesser die Einsatzspannungen

* Vgl. W. Müller, l. c. S. 638; H. Holst und E. Oosterhuis, C. R. **175**, 577, 1922.

** I. F. Lehmann und T. H. Osgood, Proc. Roy. Soc. **115**, 609, 1927.

als Funktion der Drucke im Zähler aufgetragen; wir sehen zunächst bis etwa 40 cm Hg-Druck einen geradlinigen Verlauf unserer Kurven und danach ein Umbiegen mit immer flacherem Anstieg. Trägt man, nach dem Vorbild von Fig. 1, für Kohlensäure die Einsatzspannungen als

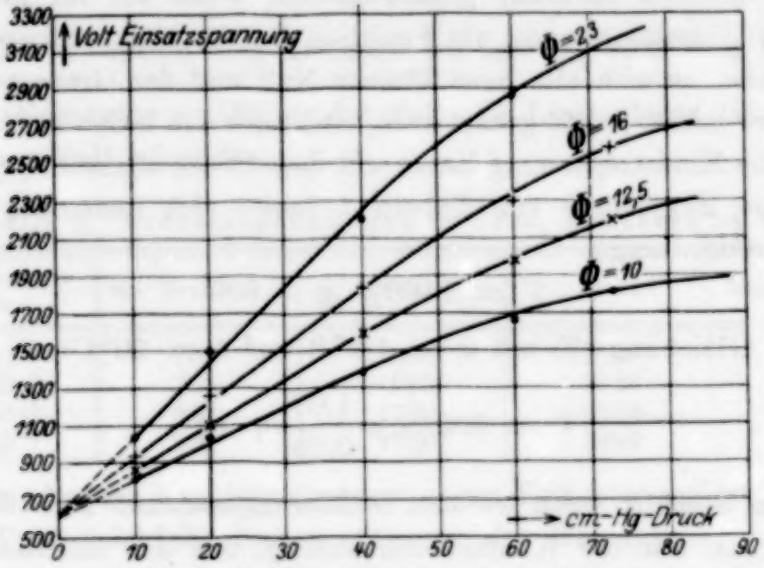


Fig. 2. Einsatzspannungen in Kohlensäure.

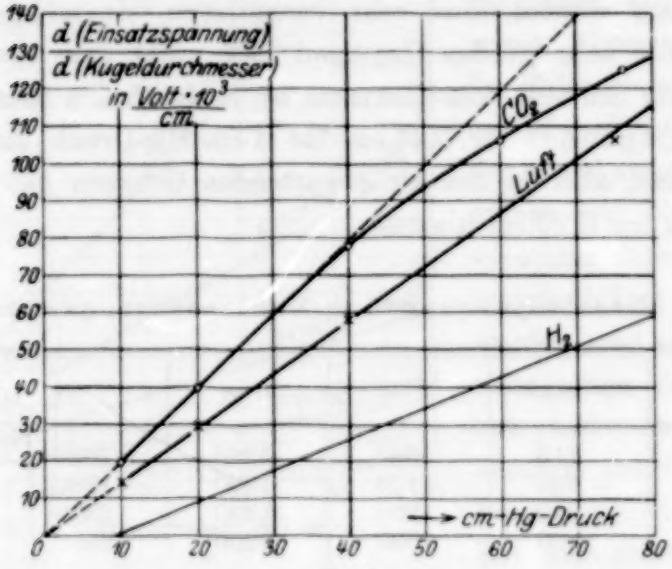


Fig. 3.

Funktion der Kugeldurchmesser auf, so erhält man Gerade mit gemeinsamem Schnittpunkt, die Neigungen dieser Geraden in Abhängigkeit von den zugehörigen Drucken aufgetragen ergibt, wie Fig. 3 zeigt, wieder bei den höheren Drucken Abweichung vom geradlinigen Verlauf. Auf diese Abweichung wird im nächsten Kapitel eingegangen. Aus dem gerad-

linigen Verlauf der Kurven in Fig. 2 bzw. Fig. 3 ergibt sich als Gleichung für Kohlensäure:

$$V = 2000\,p\,.\,\Phi + 600$$
$$= 600\left(\frac{1{,}07}{0{,}16}\,pr + 1\right).$$

Da nun für Kohlensäure der Ionisierungsaufwand derselbe wie in Luft ist, so ist j hier wieder etwa $^1/_{17}$, R_0 dagegen ist hier gleich 0,16 cm, ein Wert, welcher mit dem von Lehmann* für 600 Volt-Elektronen angegebenen übereinstimmt.

3. Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten. Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde, stimmen bei den gebräuchlichen Gasdrucken die gemessenen Werte der Einsatzspannungen mit den nach unserer Gleichung berechneten vorzüglich überein. Von vornherein ist aber darauf hingewiesen worden, daß unsere Theorie den Fall der extrem hohen Ionengeschwindigkeiten nicht umfaßt. Wir können hierbei drei Ausnahmefälle unterscheiden: sehr tiefe Drucke, sehr hohe Feldstärken und Gase mit extrem großen Ionenbeweglichkeiten.

Im Gebiet der tiefen Drucke erreichen unterhalb $^1/_{10}$ Atmosphäre die positiven Ionen solche Geschwindigkeiten, daß sie durch ihren Stoß die Gasmoleküle ionisieren können, deshalb liegen hier die experimentell gefundenen Einsatzspannungen unter den berechneten, sie können sogar die Grenzspannung wesentlich unterschreiten.

Bei sehr hohen Zählerspannungen liegen die experimentellen Werte ebenfalls unter den berechneten, das zeigen die schon erwähnten Umbiegungen der Kurven in Fig. 2 und Fig. 3. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der Mitwirkung der Stoßionisation negativer Ionen zu suchen, die bei größeren Restspannungen nicht mehr vernachlässigt werden kann. Vielleicht spielt hier auch noch das von Müller** beobachtete Anwachsen der Wahrscheinlichkeit j bei hohen Feldstärken eine Rolle, wir wären dann jedoch zu der Hypothese gezwungen, daß für langsamere Ionen eine Herabsetzung der Richardsonarbeit die Elektronenbefreiung mehr erleichtert als für schnellere: denn wir finden z. B. für die Feldstärke 278 kV/cm an der Kugeloberfläche keine Abweichung der gemessenen und berechneten Werte bei 40 cm Hg-Druck, dagegen bei der Feldstärke 250 kV/cm und dem Drucke 60 cm Hg finden wir, daß unsere experimentelle Einsatzspannung etwa 200 Volt unter der berechneten liegt.

---

* I. F. Lehmann, Proc. Roy. Soc. **115**, 624, 1927.
** W. Müller, l. c., S. 638, Fig. 10.

Der dritte Fall bezieht sich auf die Gasart und ist wohl allein beim Wasserstoff verwirklicht. Die H-Kationen sind ja freie Protonen und können im Gegensatz zu anderen positiven Gasionen durch ihren Stoß auf Gasmoleküle auch bei normalen Drucken ionisierend wirken. Die im Wasserstoff beobachteten Einsatzspannungen sind in Tabelle 3 zu sehen. Fig. 3 zeigt, daß die verlängerten Geraden, welche Einsatzspannung in Abhängigkeit vom Drucke für die verschiedenen Kugeldurchmesser darstellen, sich nicht mehr wie bei Luft und Kohlensäure auf der Ordinatenachse schneiden, sondern bei einem „Restdrucke"

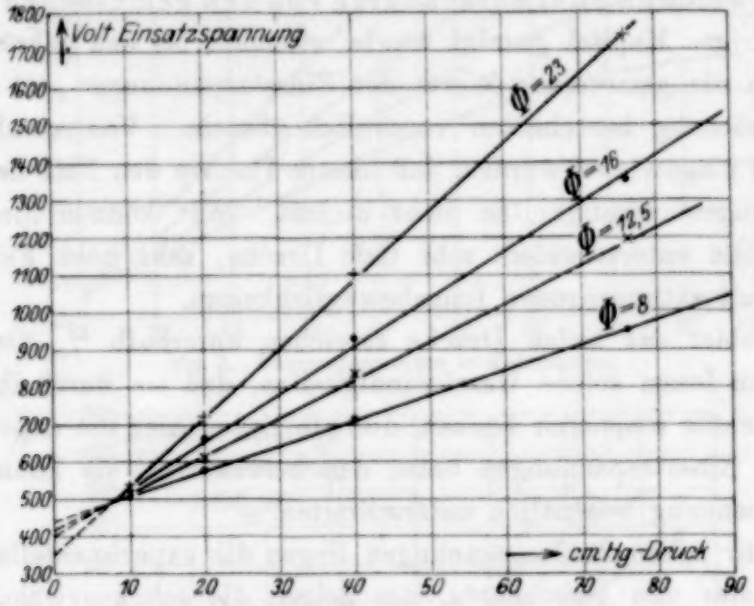


Fig. 4. Einsatzspannungen in Wasserstoff

$p = 9$ cm. Eine Darstellung der Resultate im Wasserstoff nach Art der Fig. 1 würde zu einem gemeinsamen Schnittpunkt der durch $V = f(\Phi)$ gegebenen Geraden auf der Ordinatenachse bei 500 Volt führen, so daß wir diese Spannung als wohldefinierte Grenzspannung V_0 ansehen müssen. Fig. 4 zeigt, daß, wenn wir die Neigungen der eben erwähnten Geraden als Funktion des zugehörigen Druckes auftragen, die so erhaltene Gerade

Tabelle 3. Einsatzspannungen in Wasserstoff, gemessen in Volt.

Kugeldurchmesser in cm	Bei 10 cm	20 cm	40 cm	76 cm Hg-Druck
$8 \cdot 10^{-3}$	510	580	710	950
$12{,}5 \cdot 10^{-3}$	515	610	830	1190
$16 \cdot 10^{-3}$	525	660	930	1350
$23 \cdot 10^{-3}$	530	720	1100	1750

die Druckachse bei dem Werte des Restdruckes schneidet. Unsere empirische Gleichung für Wasserstoff ergibt sich zu:

$$V = 850\,(p-9)\,.\,\Phi + 500$$
$$= 500\left(\frac{1{,}07}{0{,}315}\cdot(p-9)\,.\,r + 1\right).$$

Die im Zähler vorhandene reduzierte Reichweite $R_0 = 0{,}315$ cm ist natürlich viel kleiner als die von Lehmann* beobachtete Reichweite 0,7 cm für 500 Volt-Elektronen.

4. Schlußbemerkung. Man kann, von wenigen Ausnahmen abgesehen, sagen, daß sich die Zählereinsatzspannungen mit Präzision aus unserer Theorie berechnen lassen. Wir haben andererseits hierdurch eine neue Methode erhalten, um einerseits Reichweiten von Elektronen, andererseits Befreiungswahrscheinlichkeiten von Elektronen durch Kationen zu messen, mit einer Genauigkeit, wie sie bisher noch nicht möglich gewesen ist. Viele schon bekannte Eigenschaften des Spitzenzählers erscheinen jetzt verständlicher, so ist z. B. einzusehen, weshalb Kolhörster** findet, daß Zähler bei einem Drucke von wenigen Zentimetern Hg auf β-Strahlen nicht mehr ansprechen, und daß nach Riehl*** ein β-Strahl nur dann registriert wird, wenn er im Zähler mindestens 10 Ionenpaare erzeugt. Nach unseren Anschauungen ist nämlich zur Einleitung des Zählvorganges mindestens eine gewisse primäre Ionenmenge nötig, welche nur wenig modifiziert wird durch die Zahl der positiven Ionen, die durch den Stoß der im Zählergas primär erzeugten negativen Teilchen gewonnen werden.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor H. Geiger für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich zu danken.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, August 1928.

---

* I. F. Lehmann, l. c.
** W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **2**, 257, 1920.
*** N. Riehl, ZS. f. Phys. **46**, 478, 1928.

Über das Leitvermögen von starken Elektrolyten für Hochfrequenzströme.

Von **H. Zahn** in Kiel.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. September 1928.)

Es werden die Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte bei Anwendung von Hochfrequenzströmen ($\lambda = 1$ m) mittels einer Dekrementsmethode miteinander verglichen. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten von KCl-Lösungen zu den von $MgSO_4$- und $CuSO_4$-Lösungen ist im untersuchten Konzentrationsbereich ein anderes als bei Niederfrequenz; die gefundenen Unterschiede stimmen mit den nach Debye und Falkenhagen berechneten befriedigend überein.

Die Herren Debye und Falkenhagen* haben in zwei vor kurzem erschienenen Abhandlungen gezeigt, daß für das Leitvermögen sowie für die Dielektrizitätskonstante (DK) von starken Elektrolyten Dispersion bestehen muß. Nach ihren Rechnungen soll sich die molekulare Leitfähigkeit mit zunehmender Frequenz des Meßstromes dem Werte für unendliche Verdünnung nähern, ohne ihn jedoch wegen der Wirkung der kataphoretischen Kraft bei endlichen Konzentrationen erreichen zu können; die Dielektrizitätskonstante andererseits ist bei hohen Frequenzen etwas kleiner als bei niederen. Beide Effekte sind in ziemlich verwickelter Weise von der Konzentration der Lösung und der Wertigkeit der Ionen abhängig. Am Schluß der zweiten Abhandlung wird erwähnt, daß von Sack bei Verwendung von Hochfrequenzströmen von 18 m Wellenlänge ein Unterschied in der Leitfähigkeit einer KCl- und einer $MgSO_4$-Lösung gefunden wurde, die bei kleiner Frequenz gleiches Leitvermögen besaßen; die beobachtete Differenz war von der erwarteten Größenordnung im vorausgesagten Sinne.

Aus den Rechnungen von Debye und Falkenhagen entnimmt man, daß die Versuchsbedingungen bei einer Wellenlänge von 18 m noch sehr ungünstig sind, so daß eine recht empfindliche Methode zum Nachweis der Leitfähigkeitsänderung erforderlich ist. Die folgende, aus den Tabellen der zweiten Abhandlung für eine Wellenlänge von 20 m berechnete Zusammenstellung zeigt, wie gering die zu erwartenden Unterschiede sind. Es bedeutet γ die molekulare Konzentration, Λ_ω bzw. Λ_0 die molekulare Leitfähigkeit für Wechsel- bzw. Gleichstrom, $\frac{\sigma_\omega}{\sigma_0} = \frac{\Lambda_\omega}{\Lambda_0}$ das Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten.

---

* P. Debye und H. Falkenhagen, Phys. ZS. **29**, 121—132 u. 401—426, 1928.

Tabelle 1.

Konzentration γ	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01
Λ_0 für KCl	129,2	—	127,5	—	122,05
Λ_ω	129,43	—	127,83	—	122,1
$\sigma_\omega : \sigma_0$	1,0018	—	1,0026	—	1,0004
Λ_0 für $MgSO_4$	220,8	210,8	203,3	171,5	147,6
Λ_ω	223,63	214,5	206,5	172,3	147,8
$\sigma_\omega : \sigma_0$	1,0128	1,0175	1,0157	1,0047	1,0014

Die Unterschiede zwischen den Gleich- und Wechselstromleitfähigkeiten treten bei den $MgSO_4$-Lösungen erheblich mehr in Erscheinung. Vergleicht man nun eine $MgSO_4$-Lösung der Konzentration 0,0005 mit einer bei Niederfrequenz gleichleitenden KCl-Lösung, so beträgt der Unterschied ihrer Leitvermögen bei $\lambda = 20$ m etwa 1,4 %; eine einigermaßen genaue Messung dürfte in diesem Frequenzgebiet schon mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden sein.

Die Verhältnisse werden in meßtechnischer Hinsicht bedeutend günstiger, wenn man zu kürzeren Wellen übergeht. Tabelle 2 zeigt die molekularen Wechselstromleitfähigkeiten und die Verhältniswerte σ_ω/σ_0 für eine Wellenlänge von 1 m berechnet.

Tabelle 2.

Konzentration γ	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01
Λ_ω für KCl	129,5	—	128,3	—	123,6
$\sigma_\omega : \sigma_0$	1,0040	—	1,0075	—	1,013
Λ_ω für $MgSO_4$	224,6	218,6	213,5	187,0	164,0
$\sigma_\omega : \sigma_0$	1,0172	1,0370	1,0502	1,0904	1,111

Hier hat man also für eine 0,01 normale $MgSO_4$-Lösung gegenüber einer niederfrequent gleichleitenden KCl-Lösung ($\gamma = 0{,}0134$) eine Leitfähigkeitszunahme von rund 10 % zu erwarten.

Die Existenz eines Leitfähigkeitsunterschiedes dieses Betrages läßt sich durch Dämpfungsmessungen leicht und sicher nachweisen, seine Größe bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln auch ziemlich genau messen. Besonders hierzu geeignet erscheint die von Hellmann und dem Verfasser* angegebene Apparatur, die ursprünglich für die Messung von Dielektrizitätskonstanten bestimmt war und nach Vornahme einer kleinen Änderung auch Leitfähigkeitsvergleichungen gestattet; sie ist in der

* H. Hellmann und H. Zahn, Ann. d. Phys. **81**, 711—756, 1926.

untenstehenden Figur schematisch angedeutet. Ein Paralleldrahtsystem läßt sich mit Feineinstellmöglichkeit zur Abstimmung auf den kurzwelligen ungedämpften Erreger durch eine feststehende Wand W aus Kupferblech verschieben. Auf dem der Wand gegenüberstehenden Ende, wo sich bei Messungen der Dielektrizitätskonstante der Elektrolytkondensator befindet, ist ein Ring aus Kupferdraht angesetzt, der das aus dünnwandigem Glase bestehende Elektrolytgefäß umschließt. Das Gefäß wird, wie auch die an den Ring magnetisch gekoppelte Schleife des Meßkreises mit dem Paralleldrahtsystem gegen die Kupferwand verschoben. Bezüglich genauerer Beschreibung der Apparatur kann auf die genannte Arbeit verwiesen werden.

Das Meßverfahren ist sehr einfach. Die durch Wirbelströme im Elektrolyten hervorgebrachte Dämpfung ist um so größer, je höher die Leitfähigkeit der im Gefäß befindlichen Lösung ist. Es wird eine Reihe von Resonanzausschlägen bei mehreren Konzentrationen verschiedener Salzlösungen, etwa KCl und $MgSO_4$ gemessen. Lösungen, die gleichen Resonanzausschlag liefern, sind für die verwandte Frequenz gleichleitend. Die Methode erfordert eine hohe Konstanz der Schwingungsintensität, die indessen bei Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln weitgehend erreicht werden kann; doch empfiehlt sich ähnlich wie früher bei den DK-Messungen, die Einschaltung einer konstant gehaltenen Bezugslösung in einem besonderen Gefäß, wodurch allmähliche Intensitätsänderungen berücksichtigt werden können. Der Durchmesser des Drahtringes und des Elektrolytgefäßes ist bei der Untersuchung schlechtleitender Lösungen entsprechend größer zu wählen als bei verhältnismäßig gutleitenden. Da sich das Gefäß im Strombauch befindet, kommen Störungen durch Verschiedenheit der DK der Lösungen, die außerdem immer klein sind, nicht in Betracht, was auch experimentell festgestellt wurde.

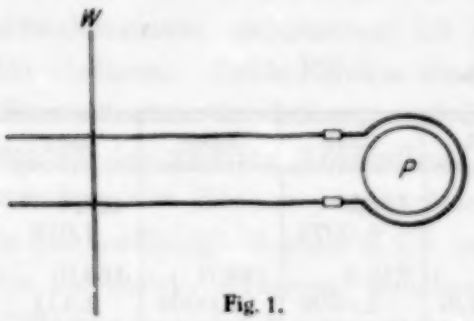


Fig. 1.

Über die genauen Dimensionen der Anordnung und Einzelheiten des Meßverfahrens wird Herr cand. phys. Rieckhoff in einer später erscheinenden Arbeit berichten. Hier sollen nur die Ergebnisse einiger von mir vorgenommener Messungen mitgeteilt werden, von denen eine im Gebiet der für diese Wellenlänge ($\lambda = 104$ cm) theoretisch optimalen Versuchsbedingungen, die anderen bei wesentlich höheren Leitfähigkeiten lagen.

Angenähert optimale Verhältnisse. Eine $MgSO_4$-Lösung (Leitfähigkeit bei Niederfrequenz $\sigma_0 = 1{,}207 \cdot 10^{-3}$) wurde verglichen mit einer Reihe von KCl-Lösungen im Leitfähigkeitsbereich von $0{,}9 \cdot 10^{-3}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-3}$; die Temperatur der Lösungen war 15,7°. Sie hatte bei Hochfrequenz die gleiche Leitfähigkeit wie eine KCl-Lösung mit dem Gleichstromleitvermögen $\sigma_0 = 1{,}325 \cdot 10^{-3}$. Zwischen den σ_0-Werten besteht also ein Unterschied von 9,8%. Berücksichtigt man, daß nach Tabelle 2 auch die KCl-Lösung ein um etwa 1,3% höheres Hochfrequenzleitvermögen gegenüber σ_0 besitzen soll, so ergibt dies für die $MgSO_4$-Lösung einen Leitfähigkeitszuwachs von rund 11%, in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Dabei ist die Genauigkeit dieser Bestimmungen eine für Hochfrequenzmessungen sehr hohe; Leitfähigkeitsunterschiede des genannten Betrages lassen sich unschwer auf $\pm 5\%$ ihres Wertes, bei besonders guter Konstanz der Schwingungsintensität noch genauer bestimmen.

Versuche bei höheren Leitfähigkeiten. In entsprechender Weise wurde gefunden, daß eine KCl-Lösung mit $\sigma_0 = 1{,}077 \cdot 10^{-2}$ bei Hochfrequenz gleichleitend war mit einer $MgSO_4$-Lösung mit $\sigma_0 = 0{,}997 \cdot 10^{-2}$; Differenz also 8%. Ein Vergleich mit der Theorie ist nicht möglich, da diese sich bis jetzt auf so konzentrierte Lösungen nicht ausdehnen läßt. Qualitativ ist die Abnahme der Leitfähigkeitsänderung als eine Bestätigung der Debye-Falkenhagenschen Rechnungen anzusehen, die mit wachsender Konzentration das Überschreiten eines Maximums bei jeder Frequenz erwarten lassen. Ganz analoge Verhältnisse ergaben sich bei Kupfersulfatlösungen, die im Hinblick auf die starke Erhöhung der DK gegenüber gleichleitenden KCl-Lösungen untersucht wurden. Daß Hellmann und der Verfasser* früher bei Lösungen, die noch 10 bis 40mal besser leiteten als die zuletzt genannten, keine Leitfähigkeitsänderung gefunden haben, braucht also mit den hier gefundenen Ergebnissen keinen Widerspruch zu bilden.

Jedenfalls kann man sagen, daß die bisherigen Ergebnisse, die Herr Rieckhoff auf eine größere Reihe von Elektrolyten bei verschiedenen Konzentrationen zu erweitern im Begriff ist, mit der Theorie von Debye und Falkenhagen in durchaus befriedigender Übereinstimmung stehen.

Es ist noch von Interesse festzustellen, inwieweit die Ergebnisse der DK-Messungen von Hellmann und dem Verfasser durch die Tatsache der Leitfähigkeitsänderung beeinflußt werden. Daß eine Wirkung bestehen muß, ist dadurch bedingt, daß bei unserer Dekrementsmethode

* S. 746.

Dielektrizitätskonstante und Leitvermögen zusammen die Dämpfung beeinflussen. Daher sind an dem Beobachtungsmaterial, das noch großenteils unveröffentlicht ist, Korrektionen anzubringen, die erst nach Vornahme der Leitfähigkeitsvergleichungen berechnet werden können. Indessen läßt sich schon soviel aus dem vorliegenden Material entnehmen, daß wesentliche oder gar grundsätzliche Änderungen hierdurch nicht eintreten werden; es werden im Gegenteil noch gewisse Unstimmigkeiten, die zwischen den DK-Bestimmungen aus der „Minimumbeziehung“ * und den aus dem Ausschlagsverhältnis gleichleitender Lösungen ermittelten noch bestanden, erheblich vermindert.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, August 1928.

Anmerkung bei der Korrektur. Unmittelbar, nachdem die vorliegende Arbeit eingesandt war, erschien die angekündigte Mitteilung von Sack** mit der ersten experimentellen Bestätigung der Debye-Falkenhagenschen Theorie, die bisher allerdings nur als qualitative bezeichnet werden kann. Das Meßverfahren ist, da auch Herr Sack eine Dekrementsmethode anwendet, dem vorstehend beschriebenen natürlich nahe verwandt. Doch scheint mir, abgesehen von dem günstigeren Arbeiten mit der kürzeren Welle ein Vorteil meiner Anordnung darin zu liegen, daß durch Wirbelströme im untersuchten Elektrolyten gedämpft wird, wodurch Elektroden vermieden werden. Es können daher etwaige Störungen infolge DK-Verschiedenheiten der Lösungen sicherer vermieden werden. Der Umstand, daß beim Wirbelstromverfahren verhältnismäßig große Flüssigkeitsmengen erforderlich sind, bringt den Vorteil mit sich, daß in den meisten Fällen von der Verwendung eines Thermostaten abgesehen werden kann.

Herr Sack weist darauf hin, daß bei früheren Messungen von Hellmann und dem Verfasser keine Leitfähigkeitsunterschiede verschiedener Elektrolyte gefunden wurden und hält daher anscheinend unsere damals verwendete Meßanordnung für nicht hinreichend empfindlich. Ich habe vorstehend erwähnt, daß es sich um Konzentrationen handelte, bei denen für die verwendete Frequenz der Dispersionseffekt wieder abnehmen muß; außerdem dürften für die damals untersuchten Elektrolyte: HCl, H_2SO_4, NaCl und KJ kaum wesentliche Unterschiede zu erwarten sein.

Kiel, im September 1928.

* S. 741.

** H. Sack, Phys. ZS. **29**, 627—628, 1928.

(Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.)

Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz.

Von **W. Neumann** in Königsberg i. Pr.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1928.)

Zwei Eisensorten, schwedischer Bandstahl und 50%ige Fe-Ni-Legierung der Fr. Krupp-A. G. wurden wechselnder Magnetisierung bei Frequenzen von etwa 500, 1500 und 2550 Hertz unterworfen und die Hysteresiskurven punktweise aufgenommen. Eine Vergleichung mit den statischen Kurven bei gleicher maximaler Magnetisierung ergab ein mit wachsender Frequenz zunehmendes Zurückbleiben der Magnetisierung hinter den statischen Werten. Die Vergrößerung der Hysteresisverluste betrug für den Bandstahl etwa 3% bei 500 und 8 bis 9% bei 2550 Hertz, für die Fe-Ni-Legierung etwa 20% bei 500 und 60% bei 1500 Hertz. In roher Annäherung ist für eine gegebene Eisensorte scheinbare Vergrößerung der Koerzitivkraft proportional der maximalen Magnetisierungsgeschwindigkeit $\partial \mathfrak{B}/\partial t$, unabhängig von der Feldamplitude und der Frequenz.

1. Vorbemerkungen. Die vorliegende Arbeit über die Frage, ob und wie weit die Schnelligkeit der Ummagnetisierung eines Ferrikums auf die Gestalt der Hysteresisschleife von Einfluß ist, schließt sich an die Untersuchungen von W. Kaufmann* und E. Pokar** an und erweitert sie insofern, als hier eine Magnetisierungsfrequenz von 490, 1470 und 2550 Hertz angewandt ist, während jene Messungen nur mit 500 Hertz ausgeführt wurden. Von anderen Arbeiten auf diesem Gebiet ist noch die etwas später erschienene von K. Krüger und H. Plendl*** zu nennen, die jedoch auch nicht über 500 Hertz hinausgehen und keine merkliche Abweichung von der statischen Kurve feststellen. Man findet in den zitierten Veröffentlichungen eine eingehendere Literaturübersicht, zum Teil mit kritischen Bemerkungen über die früheren Arbeiten.

Die Meßmethode in dieser Arbeit war wieder wie bei Kaufmann und Pokar die der punktförmigen Aufnahme mit rotierender Kontaktscheibe, jedoch mit einigen durch die höhere Frequenz bedingten Änderungen.

a) Als Beobachtungsmoment diente nach einem Vorschlag von W. Kaufmann die Unterbrechung eines bis dahin dauernden Kontaktes.

---

* W. Kaufmann, Die Stromform induzierter Wechselströme, ZS. f. Phys. **5**, 316, 1921. W. Kaufmann und E. Pokar, Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz, Physik. ZS. **26**, 597—600, 1925.

** E. Pokar, Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz, Dissertation Königsberg i. Pr., 1924.

*** K. Krüger und H. Plendl, Aufnahme von Magnetisierungskurven mit der Braunschen Röhre, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **27**, 155—161, 1926.

b) An Stelle der von Kaufmann und Pokar im Sekundärkreis benutzten Induktivität, deren Windungskapazität störte, kam im Anschluß an Krüger und Plendl ein großer Ohmscher Widerstand in Reihe mit einer Kapazität zur Anwendung.

2. Theorie der Messung. Man versieht einen geschlossenen Eisenring mit zwei getrennten Wicklungen von N_1 und N_2 Windungen nach Art eines Transformators und schließt die Sekundärwicklung durch einen großen, rein Ohmschen Widerstand w und eine große Kapazität C. Es sei ferner Φ der Induktionsfluß im Eisen, $\mathfrak{E}_c$ die Spannung an C und $\mathfrak{J}$ die Sekundärstromstärke. Es gilt dann:

$$-N_2 \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \mathfrak{J} w + \mathfrak{E}_c \quad \text{oder} \quad \mathfrak{J} = -\frac{1}{w}\left\{N_2 \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \mathfrak{E}_c\right\}.$$

Unter Anwendung von $\mathfrak{E}_c = \frac{1}{C}\int \mathfrak{J}\, dt$ erhält man aus der letzten Gleichung durch Integration

$$\frac{N_2}{w\,C}(\Phi - \Phi_0) = -\mathfrak{E}_c - \frac{1}{w\,C}\int_{t_0}^{t} \mathfrak{E}_c\, dt.$$

Je größer man $w \,.\, C$ nimmt, um so mehr wird also die zu messende Spannung $\mathfrak{E}_c$ proportional dem Kraftfluß im Eisenring, um so kleiner allerdings auch die zu messende Spannung selbst.

Als Anfangspunkt der Zeitrechnung wählen wir denjenigen Moment, in dem $\mathfrak{E}_c$ von negativen Werten durch Null zu positiven Werten übergeht. Die Periode des Wechselstroms sei T; dann gilt:

$$\mathfrak{E}_{c,\,0} = \mathfrak{E}_{c,\,T/2} = 0, \quad \Phi_0 = -\Phi_{T/2},$$

und aus der obigen Gleichung wird, wenn wir noch $\Phi = \overline{\mathfrak{B}} \,.\, q$ (q = Eisenquerschnitt) setzen:

$$\overline{\mathfrak{B}} = \frac{w \,.\, C}{N_2 \cdot q}\left[-\mathfrak{E}_c + \frac{1}{w\,C}\left\{\frac{1}{2}\int_0^{T/2} \mathfrak{E}_c\, dt - \int_0^{t} \mathfrak{E}_c\, dt\right\}\right]$$

$$= -\frac{w \,.\, C}{N_2 \cdot q}\left[\mathfrak{E}_c - K_1\right]. \qquad (1)$$

Um die Größe der Korrektion K_1 ungefähr im voraus zu berechnen, wollen wir die im Falle eines Eisenkerns nicht ganz richtige Annahme machen, daß $\mathfrak{E}_c$ durch die Gleichung gegeben ist:

$$\mathfrak{E}_c = A \,.\, \cos\, \omega t \qquad \left(\omega = \frac{2\pi}{T}\right).$$

Wir erhalten dann aus (1):

$$\frac{N_2 q}{w C} \cdot \bar{\mathfrak{B}} = -A\left(\cos \omega t - \frac{1}{w C \cdot \omega} \sin \omega t\right).$$

Das Korrektionsglied hat eine um den Faktor $\frac{1}{w C \cdot \omega}$ kleinere Amplitude als das Hauptglied. Bei $w = 10000\,\Omega$, $C = 2 \cdot 10^{-7}\,\mu F$ und 1500 Hertz wird $\frac{1}{w C \cdot \omega} \approx \frac{1}{18}$. Die Amplitude des Korrektionsgliedes beträgt demnach nur etwa ein $\frac{1}{18}$ der Amplitude des Hauptgliedes, die Korrektion verschwindet, wenn das Hauptglied, d. h. auch $\bar{\mathfrak{B}}$, seinen höchsten Wert erreicht. Übertragen wir diese Berechnung auf die Hysteresisschleife eines Ferromagnetikums, so sehen wir, daß an den Spitzen die Korrektion klein wird und dort, wo die Schleife die $\mathfrak{H}$-Achse durchschneidet, erheblich an Bedeutung zunimmt. Jedoch ist bei den angegebenen Zahlenwerten die Korrektion noch recht gering.

3. Einfluß der Wirbelströme. Der in Gleichung (1) gegebene Wert $\bar{\mathfrak{B}}$ ist aus Φ unter der Annahme berechnet, daß die Induktion für

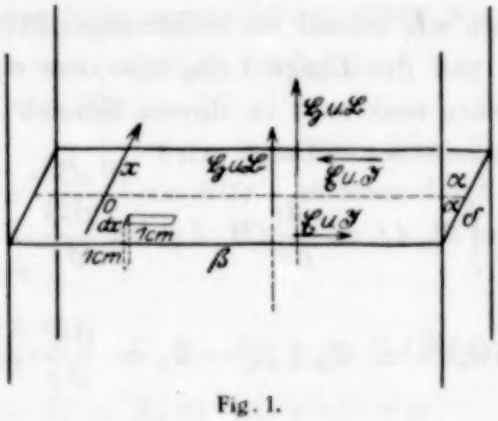


Fig. 1.

den ganzen Querschnitt konstant ist. Infolge der Wirbelströme ist jedoch das Feld $\mathfrak{H}$ und damit auch $\mathfrak{B}$ im Innern des Eisens kleiner als am Rande. Nach folgendem Korrektionsverfahren, welches auf Mitteilungen beruht, die mir von den Herren Professoren R. Gans und W. Kaufmann freundlichst gemacht waren, läßt sich jedoch aus $\bar{\mathfrak{B}}$ die Stärke der Induktion an der Grenze Eisen–Luft berechnen. Die Feldstärke $\mathfrak{H}$ an dieser Stelle ist einfach gleich dem äußeren Felde, so daß man durch diese Rechnung die beiden magnetischen Größen leicht aufeinander beziehen kann.

Das Eisen sei blechförmig und werde mit der äußeren Feldstärke $\mathfrak{H}_a$ in seiner Längsrichtung magnetisiert. Es habe die Breite β, die Dicke $2\alpha = \delta \ll \beta$ und sei ohne Ende (geschlossener Kreiszylinder, tangential magnetisiert oder flacher Kreisring, schmal gegen den mittleren Umfang). In der Fig. 1 ist ein Querschnitt des Bleches gezeichnet. Für die Berechnungen legen wir in die Ebene des Querschnitts parallel zu seiner schmalen Seite die x-Achse und wählen als ihren Anfang ihren Schnittpunkt mit der Mittellinie. Die induzierte EMK $\mathfrak{E}$, die Wirbelstromstärke $\mathfrak{J}$, die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ und die Induktion $\mathfrak{B}$ hängen von der Variablen x und der Zeit t ab; $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{J}$ gehen parallel zur Seite β, $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ senkrecht zum Querschnitt.

In dem Eisen gelten die Maxwellschen Gleichungen

$$\oint \mathfrak{H}_s\, ds = 4\pi \int \mathfrak{J}_n\, df, \tag{2}$$

$$\oint \mathfrak{E}_s\, ds = -\frac{\partial}{\partial t} \int \mathfrak{B}_n\, df. \tag{3}$$

Dazu kommt noch das Ohmsche Gesetz:

$$\mathfrak{J} = \chi\, \mathfrak{E} \quad (\chi = \text{Leitfähigkeit in CGS}), \tag{4}$$

als Fläche df wählen wir einmal ein rechteckiges Stück des Querschnitts von der Breite dx und der Länge 1 cm, also von dx cm² Inhalt. Die Induktionslinien stehen senkrecht in diesem Bereich und sind darin als merklich konstant anzusehen. Daher wird

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \mathfrak{B}_n\, df = \frac{\partial}{\partial t} (\mathfrak{B} \cdot dx) = \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} \cdot dx.$$

Ferner ist

$$\oint \mathfrak{E}_s\, ds = \mathfrak{E}_{(x+dx)} - \mathfrak{E}_x = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} \cdot d,x$$

also nach (3)

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}. \tag{5}$$

Jetzt wählen wir als Flächenelement df ein Rechteck, dessen Ebene der schmalen Seite des Eisenblechs parallel geht. Seine Breite sei wieder dx und seine Länge 1 cm. Nun ist

$$4\pi \int \mathfrak{J}_n\, df = 4\pi\, \mathfrak{J}\, dx$$

und

$$\oint \mathfrak{H}_s\, ds = \mathfrak{H}_x - \mathfrak{H}_{(x+dx)} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}\, dx,$$

und aus Gleichung (2) wird

$$4\pi\mathfrak{I} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{dx}.$$

Hieraus erhalten wir unter Vermittlung von (4)

$$4\pi\frac{\partial \mathfrak{I}}{\partial x} = 4\pi\chi\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} = -\frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial x^2},$$

und durch Vergleich mit (5)

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial x^2} = 4\pi\chi\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} = 4\pi\chi\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial \mathfrak{H}}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial x^2} = 4\pi\chi\mu\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}. \tag{6}$$

Hierin ist $\mu = \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial \mathfrak{H}}$, die „differentielle Permeabilität", noch von $\mathfrak{H}$ abhängig, die Gleichung (6) also nicht linear; eine exakte Lösung ist daher nicht möglich.

Für $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = 0$ wird nach (6) $\mathfrak{H}$ im ganzen Eisenquerschnitt konstant gleich dem äußeren Felde:

$$\mathfrak{H}(x) = \mathfrak{H}(\alpha) = \mathfrak{H}_a.$$

Zur Durchführung der Näherungsrechnung setzen wir daher

$$\mathfrak{H}(x, t) = \mathfrak{H}_a(t)$$

in die rechte Seite von (6):

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{H}(x, t)}{\partial x^2} = 4\pi\chi\mu\frac{\partial \mathfrak{H}_a(t)}{\partial t} = k(t)$$

(aus dem Verlauf des Primärstromes durch Differenzenbildung zu entnehmen).

Mit den Bedingungen

$$\frac{\partial \mathfrak{H}(x, t)}{\partial x} = 0 \qquad \text{für } x = 0 \text{ (Blechmitte)},$$
$$\mathfrak{H}(x, t) = \mathfrak{H}_a(t) \quad \text{für } x = \pm\alpha$$

ist die Integration leicht durchzuführen. Den dadurch erhaltenen Wert für $\mathfrak{H}(x, t)$ setzen wir nochmals in (6) ein und erhalten dann auf genau die gleiche Weise

$$\mathfrak{H}(x, t) = \mathfrak{H}_a - \frac{k}{2}(\alpha^2 - x^2) + \frac{k'}{12}(5\alpha^4 + x^4) - \frac{k'\alpha^2 x^2}{2} \tag{7}$$

$$\left(k' = 2\pi\chi\mu\frac{\partial k}{\partial t}\right).$$

Die Stärke der Induktion berechnen wir nach

$$\mathfrak{B}(x, t) = \mathfrak{B}(\alpha, t) + \mu\left(\mathfrak{H}(x) - \mathfrak{H}(\alpha)\right) \tag{8}$$

und entnehmen das μ der unkorrigierten Hysteresisschleife. μ ist naturgemäß jetzt auch von x abhängig, doch macht dieser Umstand nicht viel aus. Wie wir später sehen werden, ist die schließlich berechnete Wirbelstromkorrektion an den Spitzen der Schleifen gering; nur an den Breitseiten macht sie sich stärker bemerkbar. Hier ist aber gerade in verhältnismäßig weiten Grenzen von $\mathfrak{H}$, also sicher für den ganzen Eisenquerschnitt μ als konstant zu betrachten.

Um den Induktionsfluß zu berechnen, setzen wir (7) in (8) ein und integrieren über den Eisenquerschnitt:

$$\Phi = \overline{\mathfrak{B}} \,.\, q = \beta \int_{-\alpha}^{+\alpha} \mathfrak{B}(x, t)\, d\, x$$

$$= 2\,\alpha\,\beta \,.\, \mathfrak{B}(\alpha, t) - 2\,\alpha\,\beta \,.\, \mu \left[\frac{k\,\alpha^3}{3} - \frac{4}{15}\, k'\,\alpha^5\right].$$

Dieser Gleichung entnehmen wir:

$$\mathfrak{B}(\alpha, t) = \overline{\mathfrak{B}}(t) + \mu \left[\frac{k\,\alpha^3}{3} - \frac{4}{15}\, k'\,\alpha^5\right].$$

Damit ist die Rechnung schon beendet. Wir haben nur noch den Wert von $\overline{\mathfrak{B}}$ aus (1) einzusetzen und die Abkürzungen ausführlich hinzuschreiben. Gehen wir dabei gleich zu den praktischen Einheiten über, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{B}(\alpha, t) = &- \frac{10^8\, w\, C}{N_2\, q} \cdot \mathfrak{E}_c + \frac{10^8}{N_2\, q} \left\{\frac{1}{2} \int_0^{T/2} \mathfrak{E}_c\, d\, t - \int_0^t \mathfrak{E}_c\, d\, t\right\} \\ &+ \frac{4\,\pi \,.\, 10^{-9}}{3}\, \chi\, \mu^2\, \frac{\partial\, \mathfrak{H}_a}{\partial\, t}\, \alpha^2 + \frac{32 \,.\, 10^{-18}}{15}\, \pi^2\, \chi^2\, \mu^3\, \frac{\partial^2\, \mathfrak{H}_a}{\partial\, t^2}\, \alpha^4. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die zugehörige Feldstärke ist gegeben durch

$$\mathfrak{H}(\alpha, t) = \frac{0{,}4\,\pi\, N_1}{l}\, J_1 + \frac{0{,}4\,\pi\, N_2}{l} \,.\, C\, \frac{\partial\, \mathfrak{E}_c}{\partial\, t} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2. \quad (10)$$

$\mathfrak{H}_2$ ist durch die Wirkung des Sekundärstromes bedingt und beträgt nur wenige Prozent von $\mathfrak{H}(\alpha, t)$.

4. Die Stromquelle. Zur Stromerzeugung diente ein Gleichstrom-Wechselstromumformer, der bei 3000 Umdrehungen in der Minute einen Strom von 500 Hertz lieferte. Zu den bei 490 Hertz durchgeführten Messungen konnte daher der Strom dem Generator bei schwacher Erregung direkt entnommen werden. Zur Erzeugung der höheren Frequenzen wurde

der Umstand benutzt, daß die Spannung des Generators eine sehr starke dritte und fünfte Oberschwingung zeigte. Es war daher nur nötig, die Oberschwingungen durch Resonanz zu verstärken und durch Siebkreise von der Grundschwingung zu reinigen.

Dritte Oberschwingung. An den Umformer ist der Kreis aus $C_1' = 1\,\mu F$ und $L_1' = 10\,mH$ angeschlossen, der mit der Streuinduktivität des Umformers zusammen auf 1470 Hertz abgestimmt ist. Daran schließt sich induktiv mit variabler Kopplung der Siebkreis aus $L_2' = 10\,mH$, $C_2' = 1\,\mu F$, $L_3' = 7\,mH$. An die Enden von L_3' wurde der Eisenring R angeschlossen. Da durch den Einfluß des Eisens die Stromkurve stark verzerrt wurde, wurde, um diesen Einfluß zu vermindern, die große eisenlose Induktivität L_4' und eine geeignete Kapazität C_3' hinzugeschaltet. Genaue Sinusform konnte jedoch auch so noch nicht erzielt werden. Der Widerstand w wurde so einreguliert, daß die Spannung an L_3' etwa den

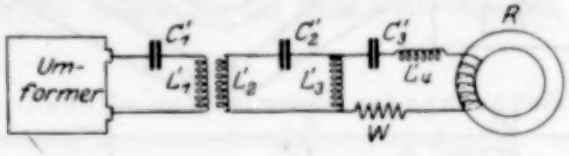


Fig. 2.

gleichen Betrag hatte wie an L_2', um dem Siebkreis die volle Wirksamkeit zu sichern. Die Unterdrückung der Grundschwingung war so weit gelungen, daß die Amplitude der Grundschwingung nur noch etwa 1 % derjenigen der dritten Oberschwingung betrug.

Fünfte Oberschwingung. Die Anordnung blieb genau die gleiche wie eben, nur die Kapazitäten erhielten andere Werte: $C_1' = C_2' = \frac{1}{3}\,\mu F$. Die Aussiebung war hier nur bis auf etwa 2 % gelungen. Durch Zuschalten eines weiteren Resonanzkreises hätte man eine größere Reinigung erzwingen können, jedoch wäre dabei die verfügbare Stromstärke gar zu gering geworden.

5. Die Meßanordnung. Laut Gleichung (9) und (10) ist es notwendig, den zeitlichen Verlauf von $\mathfrak{E}_c$ und $\mathfrak{J}_1$ zu messen. Dies geschah mittels folgender Schaltung, die mit einigen Änderungen der schon von W. Kaufmann und E. Pokar benutzten nachgebildet war (Fig. 3).

Wird der Umschalter U_1 nach rechts gelegt, so mißt das Wulfsche Einfadenelektrometer E auf dem Umweg über die Kontaktvorrichtung Kv die Spannung $\mathfrak{E}_c$ am Kondensator C_2, nach links die Spannung am rein Ohmschen Widerstand w_1 und damit die durch w_1 fließende Stromstärke $\mathfrak{J}_1$. Je nach der Stellung von U_2 fließt im Primärkreis der

Wechselstrom oder ein zum Eichen von E dienender Gleichstrom von meßbarer Stärke.

Die Kontaktvorrichtung, die dazu diente, die Spannung nur in bestimmten, aber beliebig veränderlichen Phasen an das Elektrometer zu legen, war ähnlich einer Joubertschen Kontaktscheibe auf die Achse des Umformers aufgesetzt. Es erwies sich jedoch eine Umkonstruktion als notwendig, wie sie aus der Fig. 3 hervorgeht. Die zu messende Wechselspannung wird über $F_1 K_1 F_3$ an den Kondensator C_3 gelegt. Die im Moment des Abgleitens der Feder F_3 von K_3 am Kondensator C_3 herrschende Spannung wird bei weiterer Drehung über $K_4 K_2 F_2$ dem Elektrometer zugeführt, dem noch der Kondensator C_4 nebengeschaltet

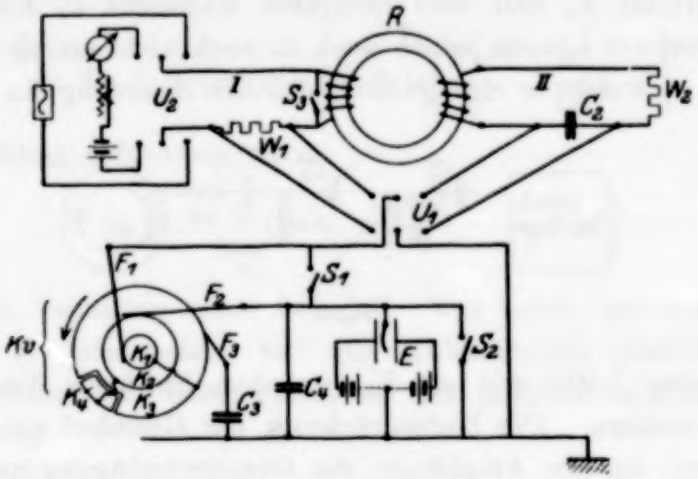


Fig. 3.

ist, um den Einfluß mangelhafter Isolation (an feuchten Tagen) zu vermindern. Dieser Vorgang wiederholt sich bei jeder Umdrehung und ladet das Elektrometer in spätestens einer Sekunde auf die volle Spannung auf. Die Phase muß dabei allerdings genau konstant gehalten werden. Dies bereitete recht große Schwierigkeiten, da auf der mit etwa 3000 Touren pro Minute rotierenden Scheibe K_3 von etwa 10 cm Durchmesser bei 1470 Hertz auf nur 10 bzw. bei 2550 Hertz auf nur 6 mm Peripherielänge eine volle Periode kam. Durch die obige Konstruktion, bei der K_3 und K_4 aus harter Bronze bestanden, wurde jedoch unter häufiger Erneuerung der Feder F_3 aus Uhrfederstahl ein befriedigendes Arbeiten der Vorrichtung erzielt. F_3 war in der Drehrichtung der Scheibe mit einer Schraubenspindel fein verstellbar, um die Messung in verschiedener Phase durchführen zu können. Bei den Messungen mit 490 Hertz wurden auf diese Weise auf einer Halbperiode 15 Paare zusammengehöriger Werte von $\mathfrak{E}_c$ und J_1 festgestellt, bei den anderen Messungen je 20 Paare.

6. Das Eisenmaterial. Zur Herabdrückung des Wirbelstromeinflusses, der nach Gleichung (9) mit dem Quadrat der Dicke des Eisenbleches in die Messung eingeht, war es erforderlich, möglichst dünnes Blech zu verwenden. Die Lorenz-A. G. war so gütig, „schwedischen Bandstahl" von nur 0,025 mm Dicke und einer Leitfähigkeit $\chi = 3{,}16\ 10^{-5}$ CGS zur Verfügung zu stellen. Aus diesem Material wurde der im folgenden mit R_1 bezeichnete Ring hergestellt.

Der Ring R_2 bestand aus einer 50%igen Eisennickellegierung in Blechen von 0,12 mm Dicke und der Leitfähigkeit $\chi = 1{,}51 \cdot 10^{-5}$, die von der Krupp-A. G. freundlichst zur Verfügung gestellt waren. Dieses Material zeichnet sich durch eine besonders hohe Anfangspermeabilität und magnetische Weichheit aus, und es war daher zu vermuten, daß, wenn überhaupt bei den angewandten Frequenzen schon eine Abhängigkeit der Gestalt der Hysteresisschleife von der Frequenz sich zeigen sollte, sie hier stärker auftreten müßte als bei dem schwedischen Bandstahl.

Tabelle der Kommutierungskurven.

Ring R_1		Ring R_2	
$\mathfrak{H}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{B}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{H}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{B}_{\text{Gauss}}$
0,35	150	0,076	56
0,64	340	0,227	161
0,99	730	0,334	424
1,31	1110	0,590	1380
1,58	1670	0,927	2310
1,92	2250	1,30	2985
2,41	3190	1,72	3545
2,88	3880	2,28	4130
3,39	4450	2,59	4400
3,94	4970	3,16	4845
4,61	5550	3,83	5250
5,18	5890	4,62	5645
5,73	6250	5,35	5935
6,44	6610	5,90	6125
7,07	6900	6,48	6315
7,95	7270	7,24	6510
8,53	7480	8,14	6740
9,28	7680	9,00	6920
10,40	7990	9,64	7040

Da den beiden Ringen ein verhältnismäßig kleines Eisengewicht und große Oberfläche gegeben wurde und sie zudem noch in einem Petroleumbad gekühlt wurden, vermochte die Wärmeentwicklung infolge der Ummagnetisierungsarbeit und der Wirbelströme die Temperatur der Ringe nur um

etwa 10^0 bis 15^0 zu erhöhen. Die magnetischen Eigenschaften der Ringe wurden also durch die Temperatursteigerung noch nicht merklich beeinflußt. Zur Messung der Erwärmung wurde die Widerstandszunahme der innen liegenden Primärwicklung aus Kupferdraht bestimmt.

7. Messungen und Resultate. Zur Prüfung der Anordnung wurden zunächst Kontrollmessungen in der Weise durchgeführt, daß an die Stelle des Eisenringes eine eisenlose Gegeninduktivität von bekannter Größe gesetzt wurde. Da jetzt der Strom fast genau sinusförmig war, ließ sich der Zusammenhang zwischen $\mathfrak{E}_c$ und $\mathfrak{J}_1$ bequem vorausberechnen. Die Ausführung ergab bei den Frequenzen 1470 und 2550 Hertz innerhalb geringer Meßfehler völlige Übereinstimmung von Messung und Rechnung. Auf eine Prüfung bei 490 Hertz wurde verzichtet, da sie bei den höheren Frequenzen befriedigend ausgefallen war.

Die Messungen an den Eisenringen wurden gemäß Gleichung (9) und (10) ausgewertet (zum größten Teil graphisch) und ergaben folgende Resultate.

A. Resultate der Messungen an Ring R_1.

I. Frequenz: 490 Hertz.

a) Maximale Feldstärke: 5,00 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve	
$\mathfrak{H}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{B}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{H}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{B}_{\text{Gauss}}$
+ 0,13	— 3490	+ 4,99	+ 5780
0,98	2460	4,56	5610
1,60	— 140	4,10	5450
2,23	+ 2610	3,26	5210
2,94	3810	2,72	5030
3,58	4490	2,03	4790
4,27	5100	1,61	4620
4,82	5510	1,34	4500
5,00	5610	+ 0,73	4150
4,50	5460	0,00	3600
3,76	5360	— 0,38	3220
2,90	5050	0,73	2720
1,98	4820	1,34	+ 960
1,16	4430	1,61	— 520
+ 0,31	3900	2,03	2020
— 0,42	3280	2,72	3400
1,06	2330	3,26	4130
1,59	+ 10	4,10	5090
— 2,19	— 2280	— 4,40	5330
		— 4,99	— 5780

b) Maximale Feldstärke: 10,05 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve	
$\mathfrak{H}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{B}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{H}_{\text{Gauss}}$	$\mathfrak{B}_{\text{Gauss}}$
— 1,33	— 6100	+ 10,09	+ 7850
+ 0,50	4820	9,00	7730
1,76	— 2000	7,68	7600
3,09	+ 3660	6,22	7410
4,75	5390	4,48	7110
6,45	6460	2,88	6720
7,51	7060	1,88	6350
8,85	7520	1,27	6080
9,86	7790	+ 0,72	5760
10,05	7850	0,00	5220
9,51	7800	— 0,72	4450
8,06	7580	1,27	3400
6,29	7410	1,53	2530
4,35	7120	1,88	+ 150
2,69	6710	2,45	— 2300
+ 1,02	6000	3,51	4280
— 0,46	4760	4,48	5300
1,83	+ 1510	6,22	6440
— 3,25	— 3760	7,05	6820
		8,07	7230
		9,00	7530
		— 10,09	— 7850

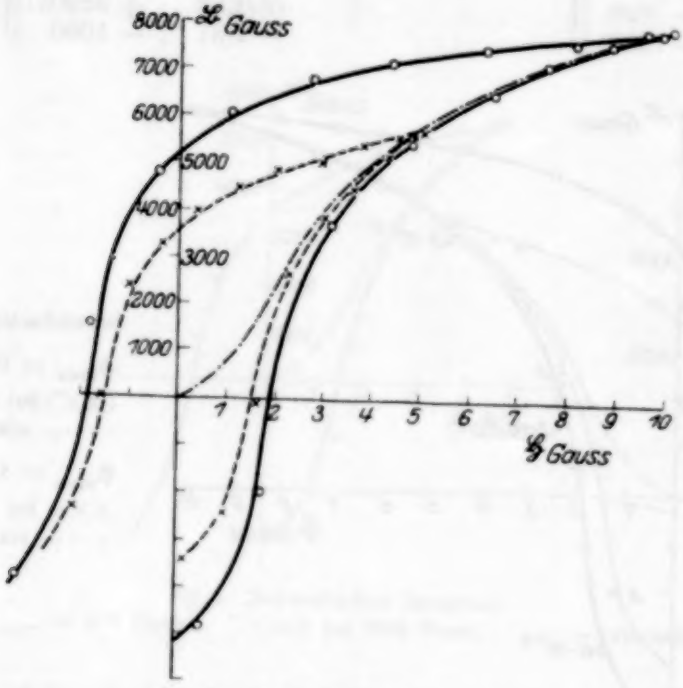


Fig. 4. Schwedischer Bandstahl.
$\mathfrak{H}_{max}$ = 10,05 Gauss, ○○○ bei 490 Hertz, ——— statisch.
$\mathfrak{H}_{max}$ = 5,00 „ ××× „ 490 „ – – – „

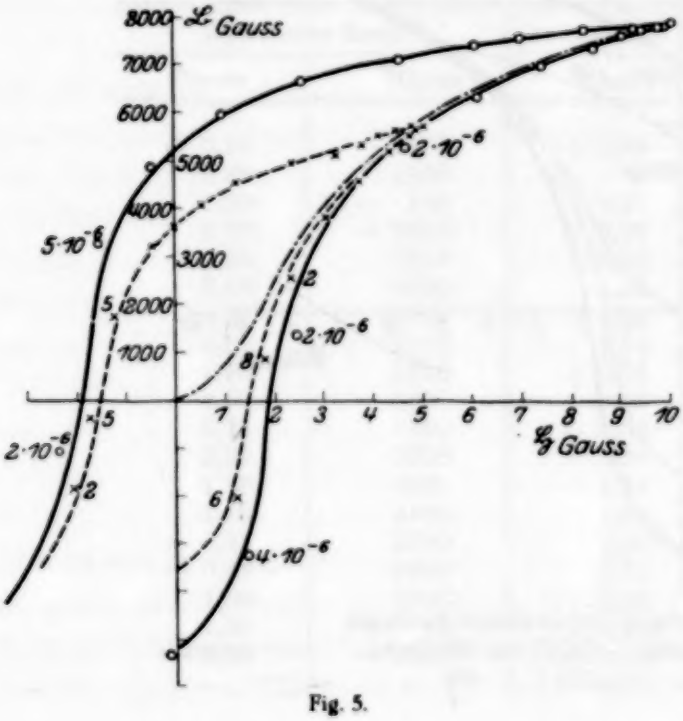
II. Frequenz: 1470 Hertz.

a) Maximale Feldstärke: 5,00 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve
$\mathfrak{H}$ Gauss	$\mathfrak{B}$ Gauss	
+ 1,20	— 2010	
1,81	+ 880	
2,35	2570	
3,03	3850	
3,71	4600	
4,31	5200	
5,71	5540	
4,84	5560	
4,95	5650	
5,00	5700	Zum
4,84	5710	Vergleich
4,48	5610	dient die
4,12	5500	gleiche Kurve
3,80	5350	wie auf S. 364
3,28	5170	
2,39	4980	
1,24	4520	
+ 0,56	4060	
0,00	3600	
— 0,48	3260	
1,25	+ 720	
1,74	— 390	
— 2,08	— 1850	

b) Maximale Feldstärke: 10,01 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve
$\mathfrak{H}$ Gauss	$\mathfrak{B}$ Gauss	
— 0,15	— 5320	
+ 1,47	— 3170	
2,46	+ 1410	
4,66	5270	
6,10	6320	
7,39	6950	
8,44	7330	
9,00	7580	
9,45	7730	
9,77	7830	Zum
10,01	7870	Vergleich
9,99	7870	dient die
9,85	7770	gleiche Kurve
9,25	7740	wie auf S. 365
8,24	7660	oben
6,95	7530	
6,05	7400	
4,55	7100	
2,57	6640	
+ 0,99	5950	
— 0,45	4890	
1,53	+ 3290	
— 2,31	— 1060	



Schwedischer Bandstahl.

$\mathfrak{H}_{max}$ = 10,01 Gauss,
○○○ bei 1470 Hertz,
——— statisch.

$\mathfrak{H}_{max}$ = 5,00 Gauss,
××× bei 1470 Hertz,
– – – statisch.

Fig. 5.

III. Frequenz: 2550 Hertz.
Maximale Feldstärke: 4,78 Gauss*.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
+ 0,88	— 2400	+ 4,78	+ 5550
1,46	— 1160	4,16	5400
1,86	+ 730	3,40	5150
1,98	1350	2,74	4930
2,35	2830	2,04	4700
2,78	3610	1,35	4400
3,73	4660	0,73	4050
4,37	5260	+ 0,31	3760
4,59	5340	0,00	3500
4,75	5420	— 0,14	3360
4,78	5420	0,22	3270
4,75	5500	0,38	3095
4,45	5500	0,73	2590
4,17	5360	1,35	+ 760
3,79	5280	1,60	— 680
2,89	4970	2,04	2150
2,11	4800	2,74	3440
1,17	4310	3,26	4160
+ 0,15	3690	4,16	5080
— 0,35	3200	4,39	5270
1,00	2050	— 4,78	— 5550
1,49	+ 880		
1,75	— 820		
— 2,14	— 2360		

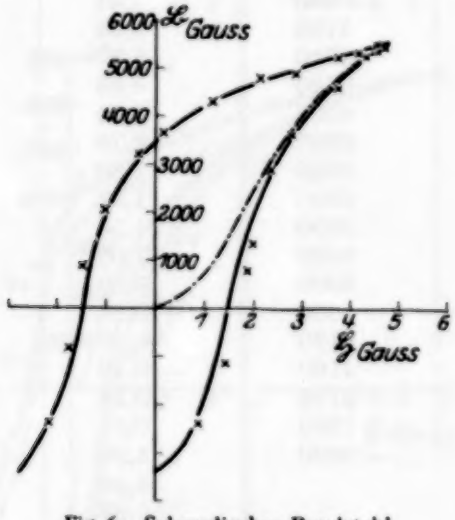


Fig. 6. Schwedischer Bandstahl.
$\mathfrak{H}_{max} = 4{,}78$ Gauss, ××× bei 2550 Hertz, ——— statisch.

Die Fig. 4 bis 6 zeigen die Resultate graphisch.

* Eine stärkere Feldstärke war bei dieser Frequenz nicht herstellbar.

B. Resultate der Messungen an Ring R_2.

I. Frequenz: 490 Hertz. a) Maximale Feldstärke: 3,64 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
− 0,62	− 3790	+ 3,62	+ 5130
+ 0,03	3240	3,25	5030
0,57	2500	2,61	4800
0,98	− 620	2,17	4640
1,17	+ 1040	1,62	4400
1,55	2600	1,30	4250
1,97	3500	1,08	4120
2,51	4210	0,40	3670
3,04	4820	+ 0,16	3440
3,55	5100	0,00	3280
3,64	5200	− 0,18	3060
3,37	5100	0,40	2450
2,74	4900	0,59	+ 1080
1,96	4600	1,08	− 1350
1,28	4210	1,29	2210
+ 0,53	3760	1,60	2970
− 0,15	3110	1,85	3400
0,62	2210	2,17	3880
0,95	+ 530	2,61	4400
− 1,37	− 1300	− 3,25	4920

b) Maximale Feldstärke: 7,80 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
+ 0,89	− 2580	+ 7,87	+ 6680
1,57	+ 990	7,41	6600
8,29	3100	6,64	6460
3,41	4710	5,77	6280
4,58	5620	4,88	6090
5,73	6100	3,54	5710
6,80	6360	2,78	6460
7,55	6550	2,30	5270
7,80	6600	1,93	5120
7,25	6500	1,50	4920
5,82	6320	1,02	4660
4,25	6000	0,39	4210
2,94	5600	+ 0,16	4000
1,51	5120	0,00	3840
+ 0,14	4160	− 0,16	3600
− 0,90	+ 2170	0,38	3040
1,60	− 1280	0,58	+ 1810
− 2,10	− 2800	1,01	− 680
		1,50	2010
		1,93	2900
		2,78	4130
		3,54	4900
		4,88	5770
		5,52	5990
		6,32	6270
		7,02	6480
		− 7,41	− 6580

II. Frequenz: 1470 Hertz.

a) Maximale Feldstärke: 3,88 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
+ 1,42	— 720	+ 3,88	+ 5270
1,67	+ 1220	3,57	5170
1,93	2440	3,21	5060
2,23	3760	2,58	4150
2,69	4440	2,15	4680
3,19	4760	1,61	4450
3,45	5030	1,07	4160
3,70	5120	0,40	3710
3,81	5210	0,25	3580
3,87	5210	+ 0,16	3490
3,88	5210	0,00	3330
3,59	5170	— 0,12	3200
3,20	5110	0,16	3140
2,80	4950	0,25	3000
2,20	4750	0,31	2870
1,53	4580	0,40	2500
+ 0,71	4170	0,58	1140
— 0,05	3690	1,07	1480
0,76	2860	1,29	2140
1,24	+ 1180	1,61	2900
1,54	— 960	1,84	3340
— 1,79	— 2240	2,15	3820
		2,58	4320
		3,21	4810
		3,57	5100
		— 3,88	— 5270

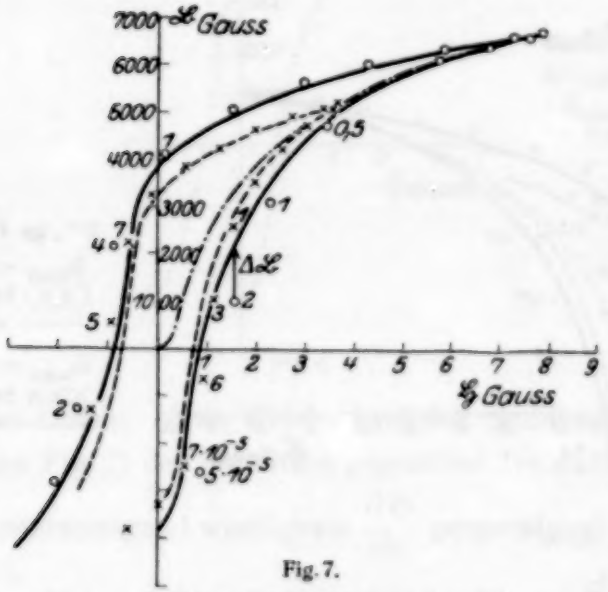


Fig. 7.

50 %ige Fe-Ni-Legierung.

$\mathfrak{H}_{max}$ = 7,80 Gauss, ○○○ bei 490 Hertz, ——— statisch.

$\mathfrak{H}_{max}$ = 3,64 „ ××× „ 490 „ – – – „

b) Maximale Feldstärke: 8,11 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Vergleichskurve	
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$
+ 1,20	— 2810	+ 8,10	+ 6730
2,09	+ 290	7,61	6650
2,90	3650	6,81	6500
3,70	4850	5,90	6320
4,96	5790	5,00	6130
5,91	6140	3,60	5740
6,68	6420	2,82	5480
7,40	6610	2,31	5300
7,79	6750	1,94	5150
8,10	6730	1,53	4930
8,11	6760	1,02	4680
7,90	6760	+ 0,31	4160
7,43	6710	0,00	3860
6,73	6540	— 0,24	3520
5,81	6360	0,58	+ 1820
4,70	6140	1,02	— 620
3,57	5990	1,51	2010
2,28	5680	1,95	2900
+ 1,26	5060	2,82	4140
— 0,14	4110	3,60	4920
1,17	+ 2930	5,00	5760
1,93	— 640	5,90	6130
— 2,62	— 3090	6,48	6320
		7,22	6530
		7,63	6630
		— 8,10	— 6730

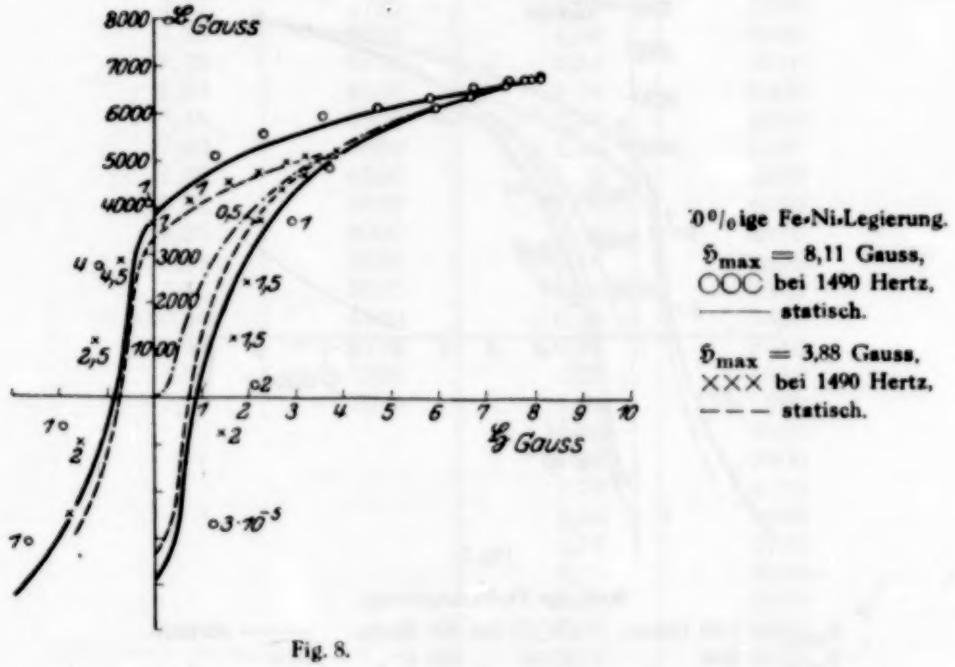


Fig. 8.

III. Frequenz: 2550 Hertz.
Maximale Feldstärke: 3,60 Gauss.

Dynamische Kurve		Statische Kurve	Dynamische Kurve		Statische Kurve
$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$		$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	
+ 1,01	− 2350	Zum Vergleich dient hier die gleiche Kurve wie auf S. 368 oben	3,25	5030	Zum Vergleich dient hier die gleiche Kurve wie auf S. 368 oben
⋮	⋮		2,86	4960	
2,26	+ 3950		2,51	4890	
2,75	4530		2,07	4740	
3,11	4890		1,46	4480	
3,37	5020		0,79	4180	
3,52	5080		+ 0,12	3720	
3,60	5110		− 0,68	2990	
3,51	5090		− 1,30	+ 750	
3,36	5060				

Bei dieser Messung wurden infolge der verhältnismäßig großen Blechstärke die Wirbelstromeinflüsse so erheblich, daß die Korrektionsberechnung unsicher wurde.

Die Fig. 7 bis 9 zeigen die Resultate graphisch.

8. Schlußfolgerungen. Nur mit den größten Vorbehalten darf es bei dieser geringen Zahl von Messungen gestattet sein, quantitative

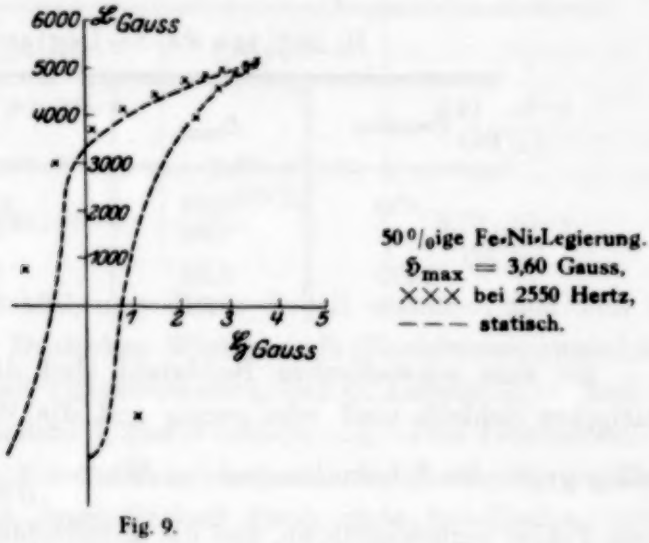


Fig. 9.

Folgerungen zu ziehen. Man könnte zunächst annehmen, daß das Nacheilen $\Delta\mathfrak{B}$ (siehe Fig. 7) der Induktion gegenüber der statischen Hysteresisschleife der Änderungsgeschwindigkeit $\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial t}$ proportional sei. Um dies zu entscheiden, wurde an einigen Meßpunkten der Wert $\frac{\Delta\mathfrak{B}}{\partial\mathfrak{B}/\partial t}$ ausgerechnet und die Zahlenwerte neben den Punkten in die Figuren eingetragen. Man

sieht, daß diese Werte längs aller Schleifen einen ähnlichen Gang aufweisen, wenn sie auch an entsprechenden Stellen der Schleifen größenordnungsmäßig übereinstimmen. Bei der 50%igen Eisen-Nickel-Legierung ist der Betrag bedeutend höher als beim schwedischen Bandstahl; er ist am größten kurz hinter der Stelle, wo der absteigende Ast die Ordinatenachse durchschneidet.

In der folgenden Tabelle ist versucht, einen Zusammenhang der prozentualen Verbreiterung v der Hysteresisschleifen an der Stelle $\mathfrak{B} = 0$ mit der an dieser Stelle bestehenden Änderungsgeschwindigkeit $\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}$ zu finden.

I. Schwedischer Bandstahl.

Frequenz	$\mathfrak{H}_{max}$	$\frac{v}{\partial \mathfrak{B}/\partial t}$	
490	5,00	$(18 \cdot 10^{-8}?)$	
	10,05	$10 \cdot 10^{-8}$	
1470	5,00	$7 \cdot 10^{-8}$	Mittel: $9 \cdot 10^{-8}$
	10,01	$10 \cdot 10^{-8}$	
2550	4,78	$9 \cdot 10^{-8}$	

II. 50%ige Fe-Ni-Legierung.

Frequenz	$\mathfrak{H}_{max}$	$\frac{v}{\partial \mathfrak{B}/\partial t}$
490	3,64	$13 \cdot 10^{-7}$
	7,80	$9 \cdot 10^{-7}$
1470	3,88	$8 \cdot 10^{-7}$
	8,11	$6 \cdot 10^{-7}$

Bei dem schwedischen Bandstahl sind die Abweichungen von der statischen Schleife noch sehr gering und die Meßfehler daher verhältnismäßig groß; die Schwankungen des Wertes $\frac{v}{\partial \mathfrak{B}/\partial t}$ sind deshalb wohl auf diese Fehler zurückzuführen, und die Mittelbildung ist berechtigt. Bei der Fe-Ni-Legierung ist dagegen die Messung verhältnismäßig genauer. Der Gang, der in den Werten $\frac{v}{\partial \mathfrak{B}/\partial t}$ hier vorliegt, dürfte daher real sein, so daß eine Mittelbildung nicht gestattet ist. Bei diesem extrem weichen Material scheint eine Proportionalität zwischen v und $\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}$ demnach bei den angewandten Frequenzen nicht mehr vorhanden zu sein.

Für die Technik — etwa für moderne Hochfrequenzmaschinen und Frequenzwandler — ist vor allem die Zunahme der Energieverluste infolge von Hysteresis von Interesse. Die folgende Tabelle gibt die aus dem Flächeninhalt der Hysteresisschleife für die verschiedenen Frequenzen berechneten Verluste an. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten darin die Zunahme der Verluste in Prozenten.

Hysteresisverlust in Watt pro Zyklus und Gramm.

I. Schwedischer Bandstahl.

$\mathfrak{B}_{max}$	Periodenzahl pro Sekunde			
	0	490	1470	2550
5780	$3{,}43 \cdot 10^{-5}$	$3{,}54 \cdot 10^{-5}$ (3%)	$3{,}63 \cdot 10^{-5}$ (6%)	
5550	$3{,}23 \cdot 10^{-5}$			$3{,}48 \cdot 10^{-5}$ (8%)
7850	$7{,}02 \cdot 10^{-5}$	$7{,}20 \cdot 10^{-5}$ (3%)	$7{,}67 \cdot 10^{-5}$ (9%)	

II. 50%ige Fe-Ni-Legierung.

$\mathfrak{B}_{max}$	Periodenzahl pro Sekunde		
	0	490	1470
5136	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$ (19%)	
5270	$1{,}40 \cdot 10^{-5}$		$2{,}21 \cdot 10^{-5}$ (58%)
6680	$2{,}30 \cdot 10^{-5}$	$2{,}85 \cdot 10^{-5}$ (24%)	
6730	$2{,}33 \cdot 10^{-5}$		$3{,}77 \cdot 10^{-5}$ (62%)

Die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit stammen zum Teil von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Hochfrequenzmaschine), der Helmholtz-Gesellschaft (Elektrometer), der C. Lorenz-A. G. und der Friedr. Krupp-A. G. (Bandstahl und Fe-Ni-Stahl). Den Genannten, sowie Herrn Professor W. Kaufmann, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich in deren Verlauf durch stete Anteilnahme unterstützte, sei hiermit bestens gedankt.

Über die Dispersion von Luft und Kohlendioxyd in dem Wellenlängenintervall von 600 bis 60 m.

Von **Magdalena Forró** in Budapest.

(Eingegangen am 20. August 1928.)

Die Änderung der Dielektrizitätskonstanten von Luft und Kohlendioxyd mit der Wellenlänge wurde in dem Intervall von 600 bis 60 m verfolgt und bei beiden Gasen eine schwache Zunahme mit abnehmender Wellenlänge konstatiert.

Die Untersuchungen wurden unternommen in der Absicht, den Verlauf der Dielektrizitätskonstante (ε) mit der Wellenlänge in einem möglichst großen Intervall verfolgen zu können. Gills* Messungen an Luft erstrecken sich von 4000 bis 920 m, so daß meine Messungen, die sich von 600 bis 60 m erstrecken, als deren Fortsetzung angesehen werden können. Selbstverständlich wäre es wünschenswert, die Messungen auf noch kürzere Wellen zu erstrecken, jedoch gelang es mir nicht, mit meinem Apparat Schwingungen unterhalb 40 m aufrechtzuerhalten, so daß ich die weitere Fortsetzung auf eine spätere Zeit verschieben mußte.

Die Meßanordnung und bei den ersten Versuchen auch das Prinzip der Messungen waren mit den bei der Temperaturverlaufsbestimmung benutzten (ZS. f. Phys. **47**, 430, 1928) analog, nur wurden hier überall Luftkondensatoren verwendet, da es sonst nicht möglich wäre, zu entscheiden, ob die gefundene Dispersion von dem untersuchten Gase oder von dem Dielektrikum des Meßkondensators herrührt. Die Änderung der Wellenlänge wurde durch Auswechseln der Induktionsspulen bewirkt. Die kleinste verwendete Induktionsspule hatte nur vier Windungen von 8 cm Durchmesser; bei weiterer Verkleinerung der Selbstinduktion konnte die Elektronenröhre nicht mehr zu Schwingungen erregt werden. — Die so erhaltenen Resultate zeigten eine große Zunahme der D.-K. mit abnehmender Wellenlänge, so daß es wahrscheinlich schien, daß diese hauptsächlich durch eine Änderung der Selbstinduktivitäten des Meßkondensators und der Zuleitungen bedingt wurde. Es konnte später mit der endgültigen Methode tatsächlich festgestellt werden (siehe Tabelle 3), daß eine reine Kapazitätsänderung der Zuleitungsdrähte keine merkliche Änderung in dem Gang der D.-K. hervorruft, jedoch erfolgt bei Ver-

* Gill, Rad. Rev. **2**, 450, 1921. Ich habe Gills Daten nicht aus der Originalmitteilung, sondern aus dem zusammenfassenden Bericht von O. Blüh, Phys. ZS. **27**, 226, 1926, entnommen.

größerung der Selbstinduktion die Änderung in demselben Sinne wie bei den oben skizzierten ersten Versuchen. Es mußte daher eine Methode angewendet werden, bei welcher nur der Gaskondensator (Cg) im Schwingungskreis eingeschaltet war, um alle überflüssigen Zuleitungen vermeiden zu können. Die ganze Zuleitung bestand bloß aus einem 37 cm langen Draht, dessen Kapazität und Selbstinduktivität auf 0,5 cm berechnet war. Diese Maßnahmen gestatteten die Vernachlässigung der Zuleitungskapazitäten und Induktivitäten und noch in erhöhtem Maße die der etwaigen Änderungen derselben im Vergleich zu der Kapazität des Gaskondensators Cg, welche ungefähr 300 cm war.

Die Messungen erfolgten in folgender Weise:

Aus der Thomsonformel erhält man:

$$\frac{\Delta n}{n} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta Cg}{C} = -\frac{1}{2}\frac{Cg\,\Delta(\varepsilon-1)}{C},$$

wo n die Frequenz, C die Gesamtkapazität bedeutet, also gleich Cg + Zuleitungskapazität (x) ist; wenn wir x vernachlässigen, bleibt

$$\frac{\Delta n}{n} = -\frac{1}{2}\frac{Cg\,\Delta(\varepsilon-1)}{Cg} = -\frac{1}{2}\Delta(\varepsilon-1). \qquad (1)$$

Außer Gleichung (1) besteht folgende Relation:

$$\frac{\Delta(\varepsilon-1)}{\varepsilon_0-1} = \frac{\Delta p}{760} \qquad (2)$$

(p bedeutet Druck in mm Hg, ε_0 die D.-K. bezogen auf 273° abs. und 760 mm Hg), so daß endgültig:

$$\varepsilon_0 - 1 = -\frac{760}{\Delta p}\frac{2\,\Delta n}{n}\frac{T}{273}. \qquad (3)$$

Wie aus Gleichung (3) ersichtlich, kann diese Methode zur absoluten Bestimmung der D.-K. dienen, da die in Gleichung (3) vorkommenden Größen alle experimentell bestimmt werden können.

Es wurde mit einer Stimmgabel die Apparatur auf 0 Schwebungen eingestellt, sodann der Gaskondensator so lange langsam evakuiert, bis mit einer zweiten Stimmgabel, welche zur ersten einen Schwingungsunterschied von Δn aufwies, 0 Schwebungen entstanden. Die dazu erforderliche Druckdifferenz Δp konnte am Manometer bestimmt werden. Selbstverständlich wurde dieser Vorgang stets ungefähr zehnmal wiederholt. Der eine Schwingungskreis diente auch als Wellenmesser; zu diesem Zwecke habe ich an die Stelle des Kreises, welcher den Gaskondensator enthielt, einen geeichten Wellenmesser, den mir die Versuchsstation der

Postdirektion freundlichst zur Verfügung stellte, eingeschaltet. Im Schwingungskreis wurden die Induktionsspulen nacheinander ausgewechselt und bei jeder Spule für verschiedene Kondensatorenstellungen der Schwebungston auf 0 Schwebungen eingestellt; in dieser Stellung sind die Frequenzen der beiden Kreise gleich. Außerdem wurden bei jeder Spule einige Werte durch Interferenz mit einem Quarzresonator kontrolliert, so daß ich unmittelbar aus der Stellung des Kondensators die Wellenlänge ablesen konnte.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Luft		Kohlendioxyd	
λ	$\varepsilon_0 - 1$	λ	$\varepsilon_0 - 1$
524	0,000 586	524	0,000 963
392	0,000 587	383,5	0,000 964
291	0,000 587	292,5	0,000 968
125	0,000 591	126,8	0,000 975
84	0,000 594	84	0,000 978
70	0,000 593	70	0,000 980

Folgende Tabelle enthält die Daten von Gill für Luft.

Tabelle 2.

λ	$\varepsilon_0 - 1$	λ	$\varepsilon_0 - 1$
4000	0,000 653	1300	0,000 654
1760	0,000 654	920	0,000 658

Wie ersichtlich, ist hier der Absolutwert bedeutend größer, wenn man jedoch nur den Gang der D.-K. berücksichtigt, so schmiegen sich meine Werte den seinigen gut an.

Folgende Zusammenstellung gibt in der ersten Kolonne die bei dem ersten Versuch, in der zweiten, dritten, vierten die mit der endgültigen Methode erhaltenen Resultate, nur daß bei Kolonne 2 der Zuleitungsdraht

Tabelle 3. Luft.

1		2		3		4	
λ	$\varepsilon_0 - 1$	λ	$\varepsilon_0 - 1$	λ	$\varepsilon_0 - 1$	λ	$\varepsilon_0 - 1$
524	0,000 586	—	—	—	—	524	0,000 586
383,5	0,000 589	398	0,000 583	—	—	392	0,000 587
270	0,090 589	292	0,000 583	294	0,000 580	291	0,000 587
203	0,000 594	127,3	0,000 586	128	0,000 588	125	0,000 591
85	0,000 604	87,5	0,000 588	85	0,000 619	84	0,000 594
60,4	0,000 768	70,8	0,000 589	72,3	0,000 620	70	0,000 593

in einer geerdeten Bergmannröhre lag, so daß dessen Kapazität ungefähr 3,8 cm betrug, also $\frac{Cg}{Cg + x} = 0{,}9875$ war; infolgedessen sind sämtliche Werte um diesen Faktor kleiner. In Kolonne 3 war der Zuleitungsdraht durch einen anderen ersetzt, welcher mit einigen Windungen von 5 cm Durchmesser versehen war, wodurch also die Induktivität vergrößert wurde; wie ersichtlich, wird dadurch die große Steigerung der D.-K. bedingt, in Kolonne 4 sind die endgültigen Werte enthalten.

Die Bestimmung der Frequenz geschah mit 0,5 % Genauigkeit, die Zuleitungsdrähte verursachten einen Fehler, der kleiner als 0,3 % ist; die Druckmessung war auf 0.05 % genau, während die Frequenzänderungen der Kreise im Zeitraum einer Messung eine Schwankung kleiner als 0,4 % ergaben, so daß die $\varepsilon_0 - 1$-Werte auf 1,25 % genau angenommen werden können.

Für die wertvollen Ratschläge und Unterstützungen möchte ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Karl Tangl, meinen wärmsten Dank aussprechen.

Budapest, I. Phys. Inst. d. Univ., den 7. August 1928.

Elektrische Leitfähigkeit verformter Steinsalzkristalle.

Von **Z. Gyulai** und **D. Hartly** in Szeged, Ungarn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1928.)

1. Steinsalzkristalle zeigen unter einseitigem Drucke eine sprungweise Erhöhung der Leitfähigkeit, welche dann allmählich abklingt. 2. Die einmal belasteten Kristalle zeigen in der Leitfähigkeit auch die Erscheinung der Verfestigung. 3. Zur Entwicklung der vollen Verfestigung sind einige Sekunden nötig. 4. Die mechanische Formänderung kommt, im Mikroskop beobachtet, sprungweise zustande.

§ 1. Bei den lichtelektrischen Untersuchungen* haben sich einige Erscheinungen ergeben, welche den Verdacht nahelegen, daß im Mechanismus der lichtelektrischen Leitung noch unbekannte Faktoren mitwirken. So z. B. haben nach mündlicher Mitteilung Dr. Flechsigs bei seinen Quantenmessungen zwei am selben Stück gelben Steinsalzes — bei genau denselben Bedingungen — ausgeführte Versuchsreihen völlig widersprechende Resultate geliefert. Nun hat Smekal in einer Reihe von Arbeiten** eine Theorie entwickelt, welche viele Erscheinungen an den Realkristallen mit einer Lockerstruktur der Kristalle in Zusammenhang bringt. So erklärt er auch die Entstehung der lichtelektrisch leitenden Modifikation des Steinsalzes, also die Entstehung der gelben Färbung, als eine Folge der Lockerstruktur. Es haben nun Przibram*** und Smekal**** wirklich zeigen können, daß verformte Steinsalzkristalle eine intensivere Röntgenfärbung ergeben, bzw. gefärbte Steinsalzstücke nach Verformung sich entfärben oder Farbenänderungen aufweisen. Sind nun die lichtelektrisch empfindlichen Zentren im Kristall in Lockerstellen eingebaut, so muß der Mechanismus der lichtelektrischen Leitung auch mit dieser Lockerstruktur der Kristalle in Zusammenhang stehen.

Es schien also nötig, über die Rolle der Smekalschen Lockerstruktur in der elektrischen Leitfähigkeit der Kristalle Näheres zu erfahren. Der Grundgedanke der folgenden Versuche war demnach folgender: Hängen die verschiedenen Eigenschaften der Kristalle — in unserem Falle speziell die elektrische Leitfähigkeit — mit der Lockerstruktur der Kristalle zusammen, so müssen wir eine Leitfähigkeitsände-

---

* Siehe die Quantenmessungen von Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925, und A. Arsenewa, ebenda **37**, 701, 1926.

** A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925, und zuletzt ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927.

*** K. Przibram, Wien. Anz. 1926, Nr. 18.

**** A. Smekal, Phys. ZS. **27**, 837, 1926; Wien. Anz. 1927, Nr. 3 und 8.

rung des Kristalls erhalten können, wenn wir im selben Kristall die Lockerstellen durch mechanische Verformung künstlich vergrößern. Genauer, nachdem Smekal* die elektrische Leitung bei nicht allzu hohen Temperaturen den im Kristall vorhandenen Lockerionen zuschreibt, erwarten wir als Folge künstlich hergestellter Lockerstellen eine Vergrößerung der Zahl der Lockerionen und infolgedessen eine Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit des Kristalls. Unsere Versuche haben diese Erwartung, welche schon von Smekal** ausgesprochen wurde, vollauf bestätigt.

Joffé und Zechnovitzer*** haben auf Grund ähnlicher Erwägungen solche Versuche bei 530 bis 597° C ausgeführt, konnten jedoch nur vorübergehend, wenn durch Sprünge im Kristall neue Gleitflächen entstanden, eine plötzliche Stromvergrößerung wahrnehmen, welche dann zurückging. Nach unseren Erfahrungen ist dies in der Tat der gesuchte Effekt, und wenn die genannten Autoren dies nur eben konstatieren konnten, so hat das seinen Grund in folgendem. Man hat es bei diesen Messungen mit zwei Arten von Strömen zu tun. Benutzt man nur einen einzigen Strommeßapparat, so ist man in einer desto ungünstigeren Lage, je kleiner der gesuchte Effekt, also hier der Druckstrom, im Verhältnis zu dem normalen Leitungsstrom ist. Bei unserer tieferen Meßtemperatur, wo der Kristall praktisch isoliert, ist der Leitungsstrom etwa von der Größenordnung 10^{-13} Amp., der Druckstrom aber etwa 10^{-12} Amp., also mehr als zehnmal größer, so daß wir ihn mit dieser Meßanordnung bequem messen können. Bei Joffé aber war der Leitungsstrom etwa von der Größenordnung 10^{-5} Amp., und selbst wenn der Druckstrom den immerhin beträchtlichen Wert von 10^{-7} Amp. besaß, konnte man doch eben nur imstande sein, ihn zu konstatieren. Es folgt für das Verhältnis Druckstrom : Leitungsstrom aus der Theorie von Smekal, daß über Temperaturen, wo im Leitungsstrom schon Gitterionen auch teilnehmen, das Verhältnis kleiner wird als in Temperaturbereichen, wo der Leitungsstrom nur aus Lockerionen besteht. Die Joffé schen Messungen im Zusammenhang mit den unseren bestätigen diese Folgerung der Smekalschen Theorie, und wir ziehen die praktische Folgerung, daß bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des Druckstromes, sobald das genannte Verhältnis < 1 wird, wir zur Messung des Druckstromes eine empfindlichere Meßanordnung verwenden müssen als zur Messung des Leitungsstromes.

* A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925.

** Fußnote bei A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **12**, 561, 1927.

*** A. Joffé und E. Zechnovitzer, ZS. f. Phys. **35**, 446, 1926.

§ 2. Die Versuchsanordnung (Fig. 1 und 1a) bestand aus einer Hebelpresse* mit 5facher Übersetzung, wobei der Hebelarm mit Gewichten belastet wurde. Der Druck wurde von dem kürzeren Hebelarm auf eine Stange (*St*) übertragen, welche den Versuchskristall auf eine Unterlage (*U*) drückte. Der Kristall wurde zwischen Messingplatten gesetzt, welche als Elektroden dienten. Die Messingplatten wurden von der Unterlage und der Druckstange mit Bernsteinklötzen (B_1, B_2) isoliert. Die eine Elektrode erhielt

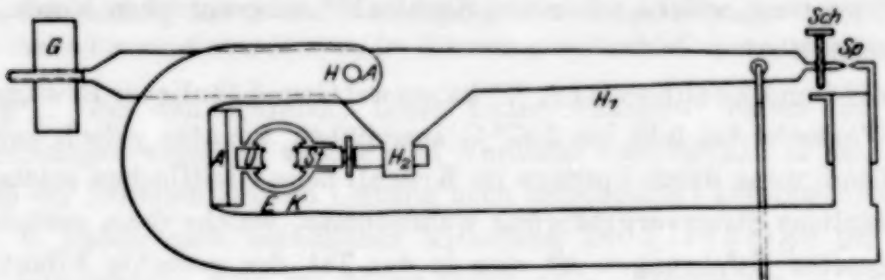


Fig. 1a.

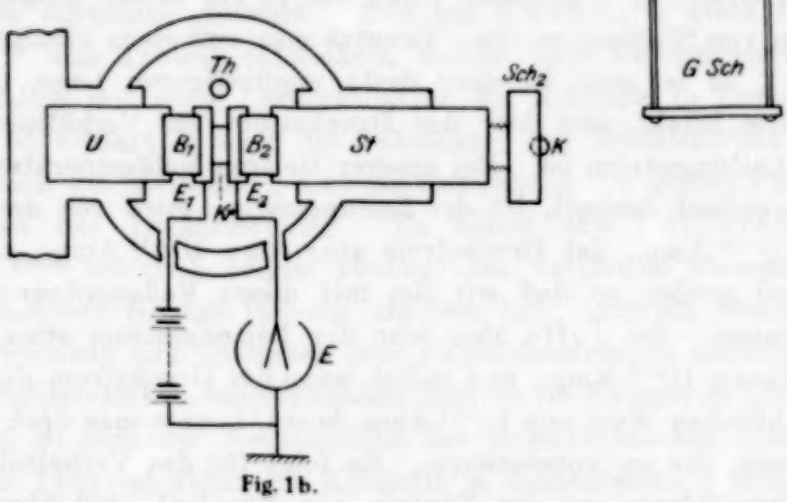


Fig. 1b.

Fig. 1 u. 1a. Druckapparat. Versuchsanordnung. H_1 der längere Hebelarm, H_2 der kürzere Hebelarm, *H A* Hebelachse, *St* Druckstange in Führung, *U* Unterlage, *Sch* Schraube zur feineren Belastung, *Sp* Spitze zur wagerechten Einstellung, *G Sch* Gewichtsschale zur Aufnahme der Gewichte, *A* Asbestunterlage zur Wärmeisolation, *E K* eiserner Käfig. In Fig. 1a bedeuten B_1, B_2 Bernsteinklötze, E_1, E_2 die Messingelektroden, welche zur Druckübergabe stark genug ausgebildet waren, *Kr* Meßkristall, *Th* Hg-Thermometer, *Sch* eine Verlängerung der Druckstange *St* zur genauen Einstellung der Hebelarmspitze, *K* eine Stahlkugel zur Aufnahme des Druckes von der Stange *H*, *E* ein Fadenelektrometer.

eine Spannung von 100 bis 300 Volt von einer Akkumulatorenbatterie; die andere Elektrode war mit dem Elektrometer verbunden. Der Kristall (*Kr*) mit den Elektroden befand sich in einem elektrisch geheizten dickwandigen eisernen Käfig, in welchen noch ein Hg-Thermometer (*Th*)

* Für die Herstellung des Druckapparates sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. P. Pfeiffer herzlichst gedankt.

gelegt wurde. Die Drahtzuführungen zu den Elektroden führten durch die eine Verschlußplatte, auch mit Bernstein isoliert. Die Verschlußplatten vorn und rückwärts waren mit je einem Glasfenster versehen, um die im Kristall entstehenden Sprünge sofort zu konstatieren und auch die Formänderung des Kristalls mit dem Mikroskop beobachten zu können. Die Strommessungen geschahen durch Aufladung des Einfadenelektrometers (*E*). Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug rund 10 Skalenteile pro Volt. Es wurden die Aufladungen in — nach einem Taktschläger gezählt — 5 Schlägen beobachtet, wobei ein Schlag 1,2 sec betrug. Der geheizte Meßkäfig war von den anderen Apparatteilen mit einer 2 cm dicken Asbestplatte thermisch isoliert. Alle Apparatteile waren sorgfältig geerdet.

§ 3. Die Kristalle wurden aus wasserklaren großen Steinsalzblöcken aus Wielicka gespalten, auf Schmirgelpapier mattiert und graphitiert. Die Größe der Platten war rund 5×5 mm, bzw. 7×7 mm. Die Dicke variierte zwischen 2 bis 3 mm. Zur Erreichung guter Isolation wurde der Meßkäfig gewöhnlich eine Nacht hindurch bei 60 bis 70° C geheizt, dann mit der Temperatur bis $\backsim 40°$ heruntergegangen und nach Einstellen der konstanten Meßtemperatur mit den Messungen begonnen. Nach Anlegen der Spannung wurde gewartet, bis der Einsatzstrom abgeklungen und ein konstanter Endwert erreicht war, was in 2 bis 3 Minuten geschah. Die Kristalle hatten im allgemeinen eine sehr kleine Leitfähigkeit, d. h. sie isolierten gut, wenn in der Beobachtungszeit der Elektrometerfaden weniger als zwei Skalenteile Gang hatte. Es muß schon jetzt bemerkt werden, daß in dieser kleinen, sogenannten Anfangsleitfähigkeit des Kristalls die von der Oberflächenleitung herrührenden Isolationsfehler einbegriffen sind. Jetzt wurde mit den eigentlichen Druckmessungen begonnen. Es wurden mit freier Hand verschiedene Gewichte in die Schale gesetzt, sofort nachher der Elektrometerfaden frei gemacht und beobachtet. Die Beobachtung wurde in verschiedenen Zeitintervallen so lange fortgesetzt, bis der Strom einen sichtlich konstanten Wert angenommen hat. Jetzt wurde weiter belastet usw. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 wiedergegeben. In Fig. 2 sind unten die Gesamtbelastungen in kg/cm², über den Kurvenansätzen die Belastungssprünge auch in kg/cm² gekennzeichnet. Nach erfolgter Belastung zeigt der Kristall eine erhöhte — bis das 100-fache des Anfangswertes erreichende — Leitfähigkeit, welche zuerst rasch, dann allmählich auf den Anfangswert absinkt. Derselbe Vorgang wiederholt sich so oft, als wir von den bereits erfolgten Belastungen sprungweise zu immer höheren Belastungen übergehen. Viele Leitfähigkeits-

sprünge bei demselben Kristall sind proportional den Belastungssprüngen, aber dann kommt oft ein viel größerer Sprung. Auch in dieser Hinsicht wie in der Größe der Leitfähigkeitssprünge verhalten sich die verschiedenen Kristalle individuell, was im Einklang ist mit sonstigen Erfahrungen an Kristallen. Vergleichen wir die Leitfähigkeitssprünge von der Belastung 0 angefangen, so zeigt sich bei manchen Kristallen, daß die Anfangswerte kleiner sind und erst ungefähr nach Überschreiten der von Joffé* röntgenoptisch festgestellten Elastizitätsgrenze der volle Wert erreicht wird. Die bei den ersten Belastungen konstatierten Effekte enthalten Beträge, welche von sicher vorhandenen Fehlern herrühren. Ein erster Fehler liegt in der Unebenheit der Kristallflächen, wodurch die Druckbean-

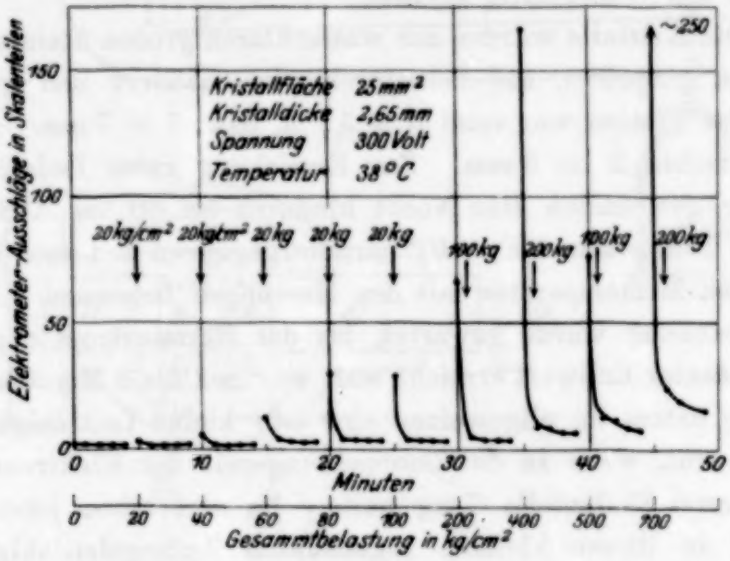


Fig. 2. Stromsprünge auf Belastung.

spruchung an der Oberfläche nicht gleichmäßig verteilt ist. Ein Zeichen für die Richtigkeit dieser Behauptung ist die Erfahrung, daß sichtbare Sprünge im Kristall gewöhnlich am Anfang der Belastungen entstehen. Dieser Fehler hört nach der Joffé'schen Elastizitätsgrenze auf, weil sich die Kristallflächen den Druckflächen anschmiegen, sobald der Kristall zu fließen anfängt. Die zweite Fehlerquelle, welche sich auch hauptsächlich bei den Anfangsbelastungen kundgibt, bilden die im Kristall vorhandenen, in kleinen Raumelementen verschieden verteilten inneren Spannungen.

---

* A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; M. Polányi und G. Sachs, ebenda **33**, 692, 1925, haben einen bedeutend niedrigeren Wert für die Elastizitätsgrenze festgestellt, den niedrigsten jedoch J. W. Obreimow und L. W. Schubnikoff, ebenda **41**, 907, 1927.

Bei den Anfangsbelastungen können wir also in einigen solchen Raumteilen die Elastizitätsgrenze überschreiten und so eine Leitfähigkeitserhöhung erhalten. Drittens müssen wir bemerken, daß die Vorbereitung des Kristalls zu den Messungen — die Graphitierung nämlich — schon eine gewisse Verfestigung im Kristallinnern hervorruft, welche zur Folge hat, daß erst oberhalb einer gewissen Belastung Druckströme erscheinen. Diese drei Fehlerquellen verbieten uns, die ersten Leitfähigkeitssprünge mit den Elastizitätsgrenzen des Kristalls in Zusammenhang zu bringen.

Die Endwerte der einzelnen Kurvenäste sind individuell verschieden. Bei vielen Kristallen erreicht man den Anfangswert bei der Belastung 0, bei anderen Kristallen zeigen sich hauptsächlich bei höheren Belastungen — wie auch in Fig. 2 abgebildet — immer höhere Endwerte. Diese höheren Endwerte können teilweise mit dem in Fig. 5 (§ 6) abgebildeten, bei größeren Belastungen auftretenden zeitlichen Fließen des Kristalls in Zusammenhang stehen.

§ 4. Verfestigung. Belasten wir den Kristall stufenweise bis zu einer bestimmten Grenze und warten, bis der letzte Leitfähigkeitssprung abgeklungen ist, dann zeigt sich bei völliger oder stufenweiser Entlastung in der Leitfähigkeit des Kristalls keine Änderung. Belasten wir den Kristall jetzt von neuem, etwa in der früher erfolgten Art, dann zeigt er keine Leitfähigkeitssprünge mehr. Erst beim Erreichen der letzten Belastungsstufe zeigt der Kristall einen kleinen, kaum den zehnten Teil des früheren Sprunges ausmachenden Sprung. Der Kristall ist verfestigt. Überschreiten wir aber die frühere Belastungsgrenze, so benimmt sich der Kristall normal und zeigt den dem Belastungszuwachs entsprechenden Sprung (siehe Fig. 3). Wir sind also imstande, mit der Leitfähigkeitsmessung festzustellen, unter wie großer Spannung der Kristall früher beansprucht worden war. Der Zustand der Verfestigung ist bei unserer Meßtemperatur, also bei 40 bis 50° C, sehr stabil. Nach 24 Stunden Stehenlassen ohne Belastung konnten wir kein Zeichen von Entfestigung feststellen. Über die entfestigende Wirkung höherer Temperatur, sowie über die Temperaturabhängigkeit des Leitfähigkeitssprunges wird demnächst der eine von uns berichten.

§ 5. Die vorstehend skizzierten Messungen scheinen die Smekalsche Theorie von der Existenz der durch den Lockerbau der Kristalle verursachten Leitungsionen zu bestätigen. Wir bekommen von der inneren Natur des Vorganges noch ein etwas besseres Bild, wenn wir kurzdauernde Belastungssprünge verwenden. Wir setzen also auf die Gewichtsschale 1 bis 2 Sekunden lang ein Zusatzgewicht, und beobachten, nachdem wir

es wieder abgenommen haben, die Leitfähigkeit des Kristalls. Wir erhalten eine Leitfähigkeitsvergrößerung, jedoch eine kleinere als sonst. Dies besagt, daß die Ionen, welche unter dem kurzdauernden Druck befreit wurden, jetzt ungeachtet der vorhandenen Belastung im elektrischen Felde weiter wandern, bis sie allmählich im Kristall steckenbleiben.

Verwenden wir jetzt, nach der kurzdauernden Belastung, wenn der Strom schon abgeklungen ist, wieder das frühere Zusatzgewicht, so erhalten wir wieder einen Leitfähigkeitssprung. Dieser Leitfähigkeitssprung ist kleiner oder größer, je nachdem die zuerst erfolgte kurzdauernde Belastung

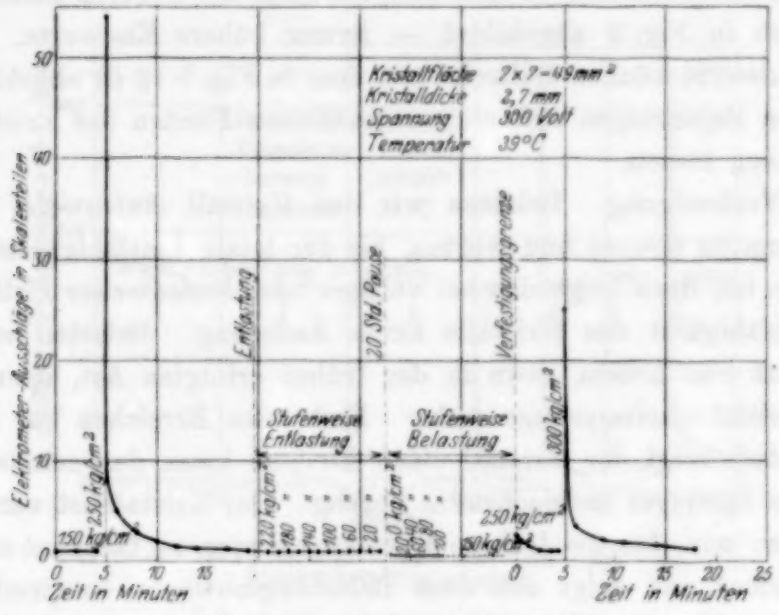


Fig. 3. Die Erscheinung der Verfestigung.

verhältnismäßig lang oder kurz erfolgte. Diese Erscheinungen interpretieren wir folgendermaßen: Wie wir in § 4 gesehen haben, ruft jede Belastung im Kristall eine für diese Belastung entsprechende Verfestigung hervor. Zur vollen Ausbildung des verfestigten Zustandes benötigt der Kristall Zeit. Ist die Belastungsdauer kürzer gewesen als diese zu der vollen Verfestigung nötige Zeit, so ist der Kristall noch nicht voll verfestigt, bei neu erfolgter Belastung zeigt sich daher noch ein Leitfähigkeitssprung. Wenn wir also nach verschieden lang dauernden zeitlichen Belastungen den Kristall wieder belasten und die dabei auftretenden Stromsprünge registrieren, so erhalten wir ein anschauliches Bild von dem Grade des verfestigten Zustandes im Kristall. Die Tabelle 1 gibt einige Zahlen.

Tabelle 1. Zeitliche Ausbildung der Verfestigung unter der Wirkung von 20 kg/cm². Belastung am Kristall Nr. 15. Kristallfläche 50 mm², Kristalldicke 3,05 mm.

Normaler Leitfähigkeitssprung ohne Vorbelastung (volle Plastizität)	Zeitdauer der Vorbelastung	Leitfähigkeitssprung bei der zweiten Belastung (Restplastizität)	Bei der Vorbelastung ausgebildete Verfestigung	
			in Skalenteilen	in Prozenten
21,4	1 sec	3,7	17,7	82,7
	3 „	1,9	19,5	91,1
	5 „	1,4	20,0	93,4
	10 „	1,1	20,6	96,4
	30 „	0,4	21,0	98,1
	10 min	0,1	21,3	99,5

Ziehen wir die Restströme (3. Spalte) von dem vollen Leitfähigkeitssprung [volle Plastizität (1. Spalte)] ab, so erhalten wir Zahlen (4. Spalte), welche wir als Maß der im Kristall vorhandenen Verfestigung nehmen können. Die Zahlen der Tabelle sind in Fig. 4 aufgezeichnet und geben uns quasi ein Bild von dem zeitlichen Gang der Ausbildung der Verfestigung. Es muß aber bei diesem Punkte besonders hervorgehoben* werden, daß in der Kurve der Fig. 4 noch ein zeitlich variabler Faktor mitwirkt. Das ist die im Kristallinnern herrschende Gegenspannung. Diese Gegenspannung ändert sich bei der Druckänderung und bei den Druckströmen und nimmt erst allmählich einen konstanten Endwert an. In der Kurve der Fig. 4 sind also die größenordnungsmäßig noch unbestimmten Wirkungen der sich zeitlich ändernden Gegenspannung auch enthalten.

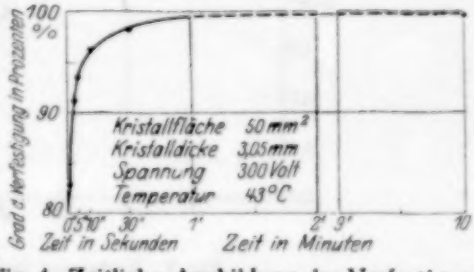


Fig. 4. Zeitliche Ausbildung der Verfestigung.

§ 6. Die in § 3 geschilderten Messungen zeigen, daß infolge der Belastung bewegliche Ionen ruckweise gebildet werden. Nach der üblichen Terminologie fließt der überlastete Na Cl-Kristall. Ist das Fließen des Kristalls eine langsame, aber stetige Bewegung, so ist nicht gut zu verstehen, warum nur im ersten Moment des Fließvorganges elektrische Partikel befreit werden. Es war also nötig, den zeitlichen Gang des Fließvorganges zu beobachten. Die Beobachtung geschah mit Hilfe eines Mikroskops von 25facher Vergrößerung, welches auf die Elektrodenränder scharf eingestellt wurde. Es wurde nach den Belastungen sofort

* Für den brieflichen Hinweis der wichtigen Rolle der sich ändernden Gegenspannung sei an dieser Stelle auch Herrn Smekal herzlichst gedankt.

und nachher längere Zeit die Stelle der Elektrodenränder abgelesen. Das Resultat zeigt die Fig. 5, welche besagt, daß die Formänderung des Kristalls nach erfolgter Belastung ruckweise geschieht. Nur bei sehr großen Belastungen folgt noch ein langsames Nachgehen der Kanten, welches aber auch asymptotisch zur Ruhe zu kommen scheint. Ähnliches hat an Steinsalzstäben Polányi* beobachtet, aber nachdem bei ihm die Wirkung durch Benetzung mit Wasser zustande kam, haben wir es für nötig gehalten, die Bewegung hier direkt zu beobachten**.

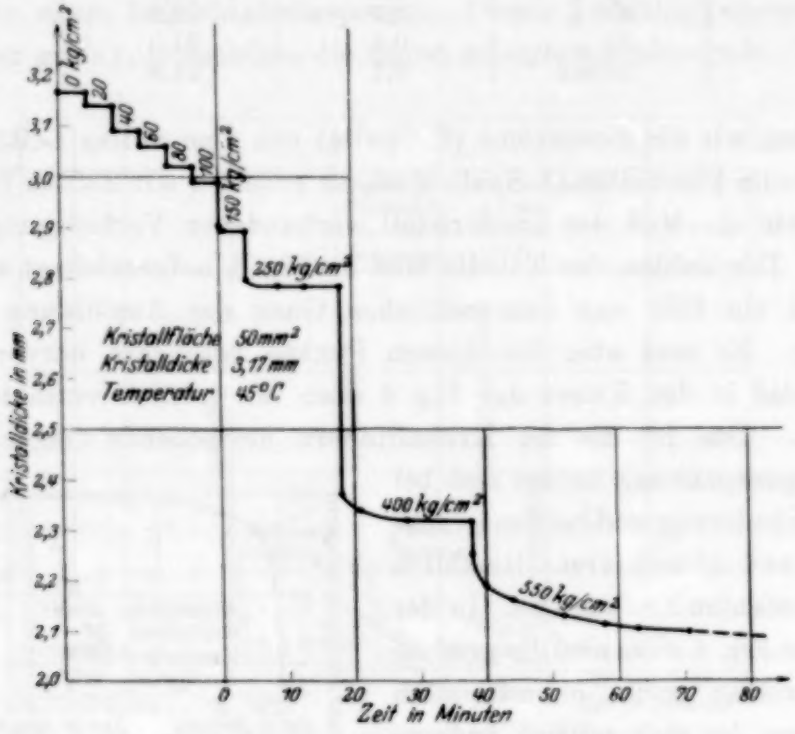


Fig. 5. Änderung der Kristalldicke auf Belastung.

Bei unserer Meßtemperatur geschieht also die Umstellung des inneren Kristallzustandes auf eine höhere innere Spannung in einer ruckweisen Bewegung, während welcher auch die elektrischen Träger befreit werden. Nachher erfolgt im Kristallinnern eine Art Rekristallisation. Über die Rolle der durch die Plastizierung in Mitleidenschaft gezogenen Kristallbereiche kann unsere Leitfähigkeitsmethode nichts weiter aussagen, aber wir hoffen, darüber noch mehr zu erfahren, wenn wir die Wirkung der Plastizierung auf lichtelektrisch empfindliches Steinsalz untersuchen werden. Zum Schluß müssen wir noch bemerken, daß die meisten Ver-

* M. Polányi und W. Ewald, ZS. f. Phys. **27**, 29, 1924.
** Siehe auch Obreimow und Schubnikoff, l. c.

suchskristalle gewöhnlich nur bei den ersten Belastungen einige sichtbare Sprünge erhalten und weitere sehr große Belastungen ohne Sprünge aushalten konnten. An der Oberfläche des Kristalls aber erscheinen unter dem Mikroskop parallel mit den Würfelkanten feine Linien. Bei größeren Belastungen treten in manchen Kristallteilen infolge der inneren Zertrümmerung des Kristallgefüges wolkenartige Trübungen auf. Zertrümmern wir den Kristall absichtlich durch schiefe Belastung, so erhalten wir abnorm hohe Ströme.

Die Messungen sind auf Grund von Mitteln ausgeführt worden, welche der Naturwissenschaftliche Fond uns zur Verfügung gestellt hat.

Szeged (Ungarn), Physikal. Inst. der F. J. Universität, Juli 1928.

Strahlungsschutz und ökonomische Lichterzeugung*.

Von **F. Skaupy** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1928.)

Der zur Deckung der Strahlungsverluste eines glühenden Körpers nötige Energiebedarf läßt sich, wie an einfachen Beispielen rechnerisch gezeigt wird, durch feuerfeste Hüllen sehr stark vermindern. Durch geeignete Wahl der Hüllen (lichtdurchlässig, wärmeundurchlässig) kommt man zu einer ökonomischen Lichterzeugung.

§ 1. Einleitung. Um irgend einen Körper auf hoher Temperatur zu halten, ist eine dauernde Energiezufuhr nötig, welche die Verluste deckt, die der Körper durch Wärmeausstrahlung und Wärmeableitung erleidet. Nun tritt das Problem, einen festen Körper auf hoher Temperatur zu erhalten, praktisch hauptsächlich in zwei Fällen auf: Bei Öfen und bei den Leuchtkörpern von Lichtquellen. Bei den ersteren ist es allgemein üblich, durch geeignete Schutzmaßnahmen die Wärmeverluste zu beschränken, die Wärmeisolation der Öfen möglichst vollkommen zu machen. Je höher die Temperatur ist, auf welcher der Ofen gehalten werden soll, um so mehr treten die Wärmeleitungsverluste gegenüber denen durch Strahlung zurück, und die Wärmeisolation wird im wesentlichen zu einem Strahlungsschutz. Sie gestattet mit einem kleinen Bruchteil von Energie (verglichen mit der ohne Strahlungsschutz zuzuführenden) den Heizkörper des Ofens, z. B. ein Rohr, auf der gewünschten hohen Temperatur zu halten.

Auch bei den Leuchtkörpern unserer Lichtquellen wäre nur ein kleiner Bruchteil der Energie zuzuführen, die sie gegenwärtig noch verbrauchen, wenn es gelänge, die Ausstrahlung auf das sichtbare Licht zu beschränken und die unnütze Wärmeausstrahlung zu unterbinden. Es kann dies nach zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden geschehen. Man kann Leuchtkörper konstruieren, die praktisch nur im sichtbaren Gebiet strahlen, dagegen nicht im Ultrarot (vgl. z. B.: Skaupy, Der durchsichtige Selektivstrahler als Leuchtkörper, ZS. f. Phys. **12**, 177, 1922; ferner Derselbe, Licht- und Wärmestrahlung glühender Oxyde, Phys. ZS. **28**, 842, 1927), oder aber man kann bei einem beliebigen Leuchtkörper durch einen geeigneten Strahlungsschutz die Wärmeausstrahlung verhindern.

* Vortrag auf dem Hamburger Naturforschertag.

Im folgenden sollen zuerst einfache der Rechnung zugängliche Beispiele für die Grundlagen des Strahlungschutzes behandelt werden, um dann zu zeigen, wie sich die gewonnenen Gesichtspunkte bei den auf Temperaturstrahlung beruhenden Lichtquellen verwerten lassen, um zu einer ökonomischeren Lichterzeugung zu gelangen als bisher.

§ 2. Strahlungsschutz durch dünne, den erhitzten Körper umgebende Hüllen. Wir denken uns (Fig. 1) einen kugelförmigen, vollkommen schwarzstrahlenden Körper vom Radius r_0, der dauernd durch Energiezufuhr auf der Temperatur T_0 erhalten wird. Eine dünne Hülle mit dem Radius r_1 aus einer ebenfalls schwarzstrahlenden Substanz soll den Körper konzentrisch umgeben. Die Energiezufuhr in der Zeiteinheit, die der Körper ohne Hülle gebraucht, um auf der Temperatur T_0 zu bleiben, werde mit E_0, dagegen die Energiezufuhr bei Gegenwart der Hülle mit E_0' bezeichnet. Die Hülle nimmt vermöge der Strahlung des Zentralkörpers die Temperatur T_1 an. Man erhält:

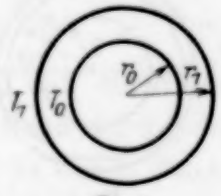


Fig. 1.

$$E_0 = 4\pi\sigma r_0^2 T_0^4, \tag{1}$$

$$E_0' = 4\pi\sigma r_0^2 (T_0^4 - T_1^4) \tag{2}$$

(σ Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes). Da die gesamte Strahlung des Zentralkörpers durch die Hülle nach außen weiter gestrahlt wird, ist ferner, wenn E_1 die Außenstrahlung der Hülle bezeichnet: $E_1 = E_0'$, woraus dann folgt, da

$$E_1 = 4\pi\sigma r_1^2 T_1^4 \tag{3}$$

gesetzt werden kann:

$$\left(\frac{r_1}{r_0}\right)^2 = \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^4 - 1. \tag{4}$$

Bei gegebenen r_1/r_0 läßt sich somit T_1, die Temperatur der Hülle berechnen. Aus (1) und (2) und (4) erhält man:

$$\frac{E_0'}{E_0} = 1 - \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^4 = \frac{1}{\left(\frac{r_0}{r_1}\right)^2 + 1}. \tag{5}$$

Im günstigsten Falle, d. i. für $r_1 = r_0$, wenn also die Hülle den Zentralkörper möglichst nahe umgibt, folgt dann $E_0' = \frac{1}{2} E_0$, d. h. man braucht nur die halbe Energie zuzuführen, um den Zentralkörper auf der Tem-

peratur T_0 zu halten, wenn eine ihn unmittelbar umgebende Hülle vorhanden ist. Es wird dann:

$$T_1 = \frac{T_0}{\sqrt[4]{2}} \sim 0{,}8\, T_0.$$

Der Strahlungsschutz wird natürlich um so vollkommener, je mehr Hüllen vorhanden sind. Die Verallgemeinerung der Formeln ist leicht. Für zwei Hüllen (Fig. 2) ergibt sich so, da $E_0' = E_1 = E_2$, außer der unveränderten Gleichung (1):

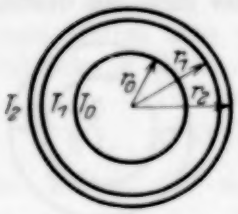


Fig. 2.

$$r_0^2 (T_0^4 - T_1^4) = r_1^2 (T_1^4 - T_2^4) = r_2^2\, T_2^4. \qquad (6)$$

Diese Gleichungen liefern, wenn T_0 und die Verhältnisse der Radiengegeben sind, die Temperaturen T_1 und T_2. Für die Energieersparnis folgt wieder:

$$\frac{E_0'}{E_0} = 1 - \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^4, \qquad (5\,a)$$

die sich von Gleichung (5) nur dadurch unterscheidet, daß T_1/T_0 in anderer Weise durch die Radien auszudrücken ist. Es seien zwei Beispiele gegeben:

a) Beide Hüllen sollen sehr nahe am Zentralkörper liegen, also $r_2 = r_1 = r_0$, dann wird

$$\frac{E_0'}{E_0} = \frac{1}{3}, \quad T_1 = T_0 \sqrt[4]{\frac{2}{3}}, \quad T_2 = T_0 \sqrt[4]{\frac{1}{3}}.$$

Angenommen $T_0 = 2400^0\, K$, folgt:

$$T_1 = 2169^0\, K, \quad T_2 = 1823^0\, K.$$

b) Der Radius der inneren Hülle sei größer als der des Zentralkörpers, die äußere liege der inneren unmittelbar an. Der Energieverbrauch des Zentralkörpers soll halb so groß sein wie ohne Hüllen, also $r_1 > r_0$ und $r_2 = r_1$, ferner $\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^4 = \frac{1}{2}$. Aus diesen Annahmen folgt:

$$r_1 = r_0 \sqrt{2}, \quad T_2 = T_0 \sqrt[4]{\frac{1}{4}}.$$

Demnach kann man, wenn zwei Hüllen vorhanden sind, die Hälfte der Energie auch dann sparen, wenn die innere Hülle dem Zentralkörper nicht anliegt, was für die später zu besprechenden Anwendungen wichtig ist.

§ 3. Der Einfluß der Reflexion. Die natürlichen Körper, die etwa zu Hüllen für den Strahlungsschutz Verwendung finden könnten, sind niemals schwarze Körper, sondern haben (von der Durchlässigkeit

sehen wir fürs erste ab) ein nicht unbeträchtliches Reflexionsvermögen (R). Um zu sehen, wie die Ergebnisse des vorigen Abschnitts sich ändern, wenn ein merkliches Reflexionsvermögen vorhanden ist, betrachten wir einen leicht zu übersehenden Fall. Ein schwarzer Strahler, der auf der Temperatur T_0 gehalten werden soll, sei von einer Hülle umgeben, die das im ganzen Spektralgebiet gleiche Reflexionsvermögen R besitzt. Der Energiebedarf des Körpers ohne Hülle ist wieder durch Gleichung (1) gegeben. Der wirkliche mit Hülle E_0' wird wieder der Ausstrahlung der Hülle E_1 gleich sein. $E_0' = E_1$. Letztere ist durch

$$E_1 = 4\pi\sigma(1 - R) r_1^2 T_1^4 \tag{7}$$

gegeben. Nun machen wir die vereinfachende Annahme, daß die Hülle den Zentralkörper in sehr kleinem Abstande umgibt. Dann wird jede Strahlung, die von der Innenseite der Hülle ausgeht, sei es durch Emission oder Reflexion, auf den Zentralkörper fallen, ohne vorher von einem anderen Teil der Hülle reflektiert zu sein. E_0' ergibt sich dann aus dem Energiebetrag der Strahlung, welche der Zentralkörper ohne Hülle aussenden würde, vermindert einerseits um den an der Hülle reflektierten Bruchteil dieser Strahlung ($E_0 R$), andererseits um den von der Hülle zurükgestrahlten Energiebetrag:

$$E_0' = E_0 - E_0 R - E_1. \tag{8}$$

Da $E_1 = E_0'$, erhält man:

$$\frac{E_0'}{E_0} = \frac{1 - R}{2}.$$

Für eine schwarz strahlende Hülle war unter gleichen Annahmen $\frac{E_0'}{E_0} = \frac{1}{2}$, d. h. die Energieersparnis ist durch die Reflexion vergrößert.

Aus den früher angeführten Werten für E_1 und E_0 ergibt sich aber auch

$$\frac{E_0'}{E_0} = (1 - R)\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^4 \quad \text{[siehe Gleichung (1) und (7)]}$$

(wegen $r_1 = r_0$), also $T_1 = T_0 \sqrt[4]{\frac{1}{2}}$, d. h. die reflektierende Hülle nimmt bei größerer Energieersparnis dieselbe Temperatur an wie die schwarz strahlende Hülle des vorigen Paragraphen, oder aber sie kann bei gleicher Energieersparnis auf niedrigerer Temperatur gehalten werden. Übrigens ist ohne weiteres klar, daß eine vollkommen reflektierende Hülle auf beliebig niedriger Temperatur sich befinden darf und doch als vollkommener Strahlungsschutz wirkt.

An den vorhergehenden Überlegungen ändert sich auch nichts Wesentliches, wenn der Zentralkörper nicht schwarz, sondern selektiv strahlt wie ein Metall*.

§ 4. Anwendung auf die Lichterzeugung. Wie schon weiter oben angedeutet, kann man den Strahlungsschutz zur ökonomischen Lichterzeugung in der Weise verwenden, daß man die unerwünschte Ausstrahlung von Ultrarot verhindert. Wir wollen annehmen, die Substanz der Hülle sei so beschaffen, daß sie das sichtbare Gebiet des Spektrums (oder einen großen Teil, besonders den physiologisch wirksamsten) ungehindert passieren läßt, das Ultrarot jedoch zum größten Teil absorbiert bzw. reflektiert. Da die sichtbare Strahlung des Zentralkörpers nur einen kleinen Bruchteil seiner Gesamtstrahlung beträgt, wird ihr Durchgang durch die Hülle an den Betrachtungen, die in dem Vorhergehenden für undurchlässige Hüllen angestellt wurden, nichts Wesentliches ändern, d. h. der zur Aufrechterhaltung seiner Temperatur nötige Energiebedarf wird durch die Hüllen etwa ebenso vermindert werden, wie wenn diese lichtundurchlässig wären. Da andererseits die sichtbare Strahlung ungehindert passieren kann, wird man dieselbe Lichtmenge wie ohne Hülle mit einem wesentlich geringeren Energieaufwand erhalten, d. h. die Lichterzeugung läßt sich durch die Anwendung der Hüllen wesentlich ökonomischer gestalten.

Nun erhebt sich die Frage nach der praktischen Ausführung, vor allem die Frage, welche Substanzen der Bedingung genügen, das sichtbare Licht durchzulassen, nicht aber die Wärmestrahlen, oder wenigstens nicht den Teil des Ultrarot, in dem der Zentralkörper das Energiemaximum seiner Strahlung besitzt, da ja der vom Energiemaximum weiter abliegende Teil energetisch nicht ins Gewicht fällt. Dabei ist zu beachten, daß die Substanz der Hülle die genannten Strahlungseigenschaften bei der Temperatur besitzen muß, welche die Hülle unter der Wirkung des glühenden Zentralkörpers annimmt. Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur eine solche spektrale Verteilung der Absorption besitzen, sind genügend bekannt, wie die beigegebene Durchlässigkeitskurve (Fig. 3) eines Schottschen Glases *BG* 9 zeigt. Schwieriger ist die Bedingung bei höheren Temperaturen zu erfüllen, da dann die Absorptionsbanden sich verbreitern und etwa vorhandene Korngrenzen über das ganze Spektralgebiet zu strahlen bzw. zu absorbieren pflegen. Wie

* Ein Temperaturgefälle zwischen Innen- und Außenoberfläche der Hüllen (bei den experimentell realisierbaren Hüllen stets vorhanden) verbessert den Strahlungsschutz.

in meinem schon zitierten vorjährigen Vortrage gezeigt, strahlen nämlich die Grenzen zwischen den Kristalliten kontinuierlich über das ganze Spektrum ähnlich wie ein Metall vielleicht deshalb, weil an der Oberfläche der Kristallite leichter bewegliche Elektronen vorhanden sind als im Innern. Demnach würden dünne Einkristalle, die im wirksamen Ultrarot Absorptionsbanden enthalten, theoretisch am besten den Bedingungen genügen, die an solche Hüllen zu stellen sind, zumal in der Gegend der Absorptionsbanden meist eine beträchtliche Reflexion vorhanden ist, wie Henning und Heuse (ZS. f. Physik **20**, 132, 1923) für die Absorptionsbanden des Rubins zeigen konnten. Auch glühstrumpfartige Gewebe, besonders solche, die aus einzelnen Fädchen bestehen, und die im Gegensatz zum Auerstrumpf nicht im sichtbaren Gebiet, sondern im Ultrarot „gefärbt" sind und strahlen, werden sich verwenden lassen. In beiden Fällen wird es sich darum handeln, ungefärbte Körper, wie z. B. die Oxyde des Thoriums, Aluminiums, Calciums und Magnesiums,

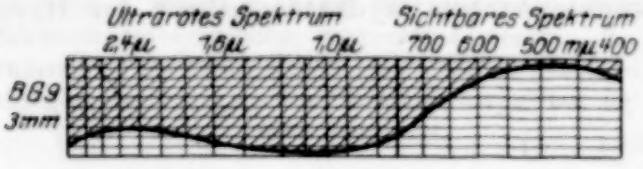


Fig. 3.

mit einem Zusatz zu versehen, der eine Färbung im Ultrarot zu bewirken pflegt, wie etwa die Oxyde des Eisens, Kobalts und Kupfers. Auch Nitride und Carbide, die sich bei genügender Temperaturbeständigkeit in durchsichtige Form bringen lassen und durch Zusätze gefärbt werden können, haben Aussicht, brauchbar zu sein.

Als lichtstrahlender Zentralkörper kommt im Prinzip jeder der bisher verwendeten, auf Temperaturstrahlung beruhenden Leuchtkörper in Betracht (Kohle, Tantal, Wolfram, Tantalcarbid, Nernststift, Auerstrumpf). Auch ist es für die Anwendung des Prinzips nicht wesentlich, ob der Leuchtkörper und seine Hüllen im Vakuum oder in einem Füllgas, das auch Luft sein kann, sich befinden. Wesentlich ist dagegen, daß Leuchtkörper, Hüllen und Füllgas bei den Gebrauchstemperaturen genügend unveränderlich und gegeneinander chemisch indifferent sind.

Für die theoretische Betrachtung war es günstig, Leuchtkörper und Hüllen kugelförmig anzunehmen. Praktisch wird dies ebenso wenig möglich sein, wie etwa bei Verstärkerröhren, wo auch die den Raumladungsbedingungen günstigste kugelförmige, konzentrische Anordnung

der Elektroden durch andere praktisch ausführbare ersetzt werden mußte. So wird man auch hier z. B. als Hüllen ebene Platten, zwischen denen der Leuchtkörper sich befindet, oder zylinderförmige Gebilde, in deren Achse der langgestreckte Leuchtkörper liegt, wählen müssen.

§ 5. Anwendung des Strahlungsschutzes auf andere Gebiete. Bei elektrischen Öfen ist die Verwendung mehrerer Hüllen als Strahlungsschutz bisher nur andeutungsweise durchgeführt (vgl. Fehse, Elektrische Öfen mit Heizkörpern aus Wolfram, S. 4, Braunschweig 1928). Meist besteht dort der Strahlungsschutz aus pulverförmigem oder körnigem Material zwischen zwei feuerbeständigen Hüllen. Die Verwendung von zwei oder mehreren Hüllen ohne Zwischensubstanz, die in bestimmten Abständen voneinander sich befinden, ergibt dagegen den Vorteil eines definierten, fast unveränderlichen Schutzes gegen Ausstrahlung.

Auch bei Entladungsröhren mit glühender Kathode ist es nicht undenkbar, die Heizenergie durch einen Strahlungsschutz zu vermindern, beispielsweise könnte er bei Oxydkathoden mit der Oxydschicht vereinigt werden.

Über den Ursprung des Lumineszenzleuchtens des Phosphors.

Von **A. Petrikaln** in Riga.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1928.)

1. Um den Ursprung des Phosphorlumineszenzleuchtens zu bestimmen, wurden ausführliche Untersuchungen über die Emissions- und Absorptionsspektren des Phosphorpentoxyds und Phosphortrioxyds ausgeführt. 2. Bei der Untersuchung der Emissionsverhältnisse des Phosphorpentoxyds wurde festgestellt, daß in der Gasphase bei Elektronenerregung immer nur das Spektrum des Sauerstoffs vorhanden war, der durch die Spaltung der Oxydmolekel frei wird; der Phosphorpentoxyddampf zeigt keine Absorption im Quarzultraviolett, sein Emissionsspektrum liegt wahrscheinlich in der Schumannregion. 3. Das Spektrum des Phosphortrioxyddampfes bei Elektronenanregung ergibt ein Bandenspektrum, das mit dem Phosphorlumineszenzspektrum vollkommen identisch ist. 4. Das Trioxyd gibt ein kontinuierliches Spektrum im sichtbaren Gebiet und ein Bandenspektrum, das aus zwei Bandensystemen *A* und *B* besteht. 5. Das längerwellige Bandensystem *A* konnte teilweise, das kurzwellige *B* vollständig analysiert und in ein Bandkantenniveauschema eingeordnet werden. 6. Es wird vermutet, daß das kontinuierliche Spektrum dem festen Phosphorpentoxyd zuzuschreiben ist. 7. Über die Anregungsbedingungen des Phosphortrioxyds bei der Phosphoroxydation wird diskutiert.

§ 1. In einer früheren Arbeit* wurde die Meinung ausgesprochen, daß das Lumineszenzleuchten des Phosphors seinen Ursprung im Phosphorpentoxyd haben könnte, weil gerade dieses Oxyd sehr stabil ist und weil alle Phosphorverbindungen im elektrischen Kohlebogen ein Bandenspektrum aufweisen, das mit dem Lumineszenzspektrum identisch zu sein schien. Nachher wurden dann ausführliche Untersuchungen eingeleitet, denn es waren Bedenken gegen die frühere Meinung entstanden.

Es wurde beabsichtigt, die Absorptions- und Emissionserscheinungen der bei der Oxydation des Phosphors vorhandenen Oxyde zu bestimmen, und zwar in erster Linie diejenigen des Phosphorpentoxyds und -trioxyds.

Inzwischen war eine Arbeit von Emeléus und Purcell** über das Emissionsspektrum des Phosphorpentoxyds erschienen. Die Verfasser haben bei etwa 200° C den Phosphorpentoxyddampf in einem Quarzrohr mit Außenelektroden erregt; sie erhielten dabei ein recht kompliziert gebautes Bandenspektrum, in dem sie dasjenige des Lumineszenzleuchtens des Phosphors gefunden zu haben glaubten. Sie ziehen daraus nur

* A. Petrikaln, ZS. f. Phys. **22**, 119, 1924.

** H. J. Emeléus und R. H. Purcell, Journ. chem. Soc. London 1927, S. 788.

den Schluß, daß das Lumineszenzspektrum einem Phosphoroxyd zuzuschreiben sei.

Meine sehr sorgfältig angestellten Untersuchungen haben nun ergeben, daß bei den Versuchen, Phosphorpentoxyddampf zu erregen, immer nur das Bandenspektrum des Sauerstoffs erhalten wird, der durch die Spaltung des Oxyds entsteht. Phosphorpentoxyd wurde sehr sorgfältig gereinigt; es wurde zweimal in stark ozonisiertem Sauerstoff und nachher im Vakuum sublimiert und nach einer für diesen Zweck besonders ausgearbeiteten „Ampullen"-Methode in die Quarzapparatur eingeführt, so daß das reine Präparat nicht mehr mit der Außenluft in Berührung kam. Erregungsversuche bei verschiedenen Drucken mit Außen- wie auch mit Innenelektroden gaben nur das schon erwähnte Bandenspektrum des Sauerstoffs. Aber es fehlte immer eine Bandengruppe zwischen 3200 bis 3400 Å, die auf der Spektralaufnahme von Emeléus und Purcell* zu sehen ist und die dem Phosphorlumineszenzspektrum angehört: diese Bandengruppe ist also nur bei nicht sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd zu erhalten und, wie später gezeigt wird, der Anwesenheit von Phosphortrioxyd zuzuschreiben, von dem das Pentoxyd nicht leicht zu reinigen ist. Durch bloßes Sublimieren allein, wie das die obengenannten Forscher getan hatten, erhält man kein reines Pentoxyd.

Inzwischen haben auch Emeléus und Purcell ihre früheren Schlüsse revidiert und Dr. R. C. Johnson** ersucht, ihre Spektrogramme auszuwerten, wobei sich meine in der vorläufigen Mitteilung*** ausgesprochenen Ansichten bestätigten, daß man nämlich bei der Erregung des Phosphorpentoxyddampfes immer ein Bandenspektrum des Sauerstoffs erhalten wird. Bei dem sorgfältig gereinigten Pentoxyd fehlt auch die oben angeführte Bandengruppe 3200 bis 3400 Å.

In derselben Mitteilung wurde als Resultat der Untersuchungen an Phosphoroxyden mitgeteilt, daß das Phosphortrioxyd bei der Erregung das gesamte Lumineszenzspektrum der Phosphoroxydation in allen Einzelheiten zeigt.

Diese Bestätigung meiner Untersuchungen am Phosphorpentoxyd erübrigt eine nähere Beschreibung der Versuche; es möge nur noch bemerkt werden, daß der Phosphorpentoxyddampf auch bei einer Schichtdicke von 50 cm und Atomsphärendruck nicht die geringste Absorption im Quarzultraviolett zeigt.

---

* l. c.

** R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. **105**, 683, 1924.

*** A. Petrikaln, Naturwissensch. **16**, 205, 1928.

§ 2. Phosphortrioxyd wurde nach dem Verfahren von Biltz und Anna Gross* gewonnen, mehrmals gereinigt und in ein U-Rohrreservoir gefüllt. Die Biegung des vorher evakuierten U-Rohres wurde bei dem Hineindestillieren des Trioxyds mit fester Kohlensäure gekühlt. In der Fig. 1 ist das Reservoir mit *A* bezeichnet.

Die Absorptionsversuche mit Phosphortrioxyddampf wurden mit einem 50 cm langen Quarzrohr, das mit planparallelen Fenstern versehen war, ausgeführt; als Lichtquelle diente ein kondensierter Aluminiumfunken unter Wasser.

Bei verschiedenen Drucken des Phosphortrioxyds erhielt man immer ein kontinuierliches Absorptionsspektrum, dessen langwellige Grenze sich mit der Druckerhöhung nach den langen Wellen hin verschob, und die beim Druck von einer Atmosphäre (Temperatur etwa 130° C) und 50 cm Schichtdicke bis etwa 2950 Å reichte.

Die Absorptionsgrenze des flüssigen Phosphortrioxyds liegt noch weiter nach den langen Wellen hin (bei etwa 3350 Å).

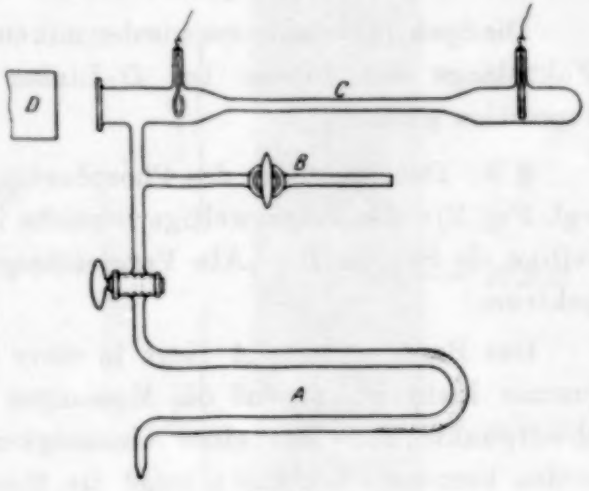


Fig. 1.

Die Erregungsversuche des Phosphortrioxyds wurden in einem Geisslerrohr sowohl mit Innen- wie auch mit Außenelektroden ausgeführt. In Fig. 1 ist die gesamte Apparatur abgebildet. Das Geisslerrohr *C* aus Glas mit einem planparallelen Quarzfenster und zwei Elektroden war mit dem Phosphortrioxydreservoir *A* und einem Seitenrohr zum Evakuieren *B* verbunden. Vor dem Quarzfenster ist das Kollimatorrohr *D* zu sehen. Das Spektrum wurde in der Längsrichtung beobachtet. Durch entsprechende Regelung der Temperatur des Reservoirs konnte der Dampfdruck des Phosphortrioxyds auf einer bestimmten Höhe gehalten werden. Meistens wurde bei Zimmertemperatur gearbeitet.

Bei Erregung strahlt das Rohr grünlich-weißliches Licht aus, das im sichtbaren Teile des Spektrums kontinuierlich ist, im ultravioletten

* Chem. Ber. **52**, 762, 1919.

jedoch das bekannte Phosphorlumineszenzspektrum in allen Einzelheiten wiedergibt.

Während der Erregung findet eine Zersetzung des Phosphortrioxyds statt, die um so schneller verläuft, je größer die Elektronenenergie ist, so daß sich bei Unterbrechung der Verbindung mit dem Reservoir im Geisslerrohr sehr schnell wieder ein hohes Vakuum einstellt: es bilden sich nämlich bei dieser Zersetzung nichtflüchtige Oxyde, von denen das eine das Phosphorpentoxyd ist.

Das Bandenspektrum kann nur dem Phosphortrioxyd zugeschrieben werden, weil das Oxydationsleuchten von Phosphortrioxyd, wie Emeléus* festgestellt hat, genau dasselbe Spektrum gibt, und weil hier als Oxydationsprodukt nur Phosphorpentoxyd entstehen kann, das im Quarzultraviolett kein Bandenspektrum besitzt.

Die Spektralaufnahmen wurden mit einem großen Quarzspektrographen (Fokuslänge der Linsen bei D-Linien 60 cm) bei etwa 10 Minuten Exposition gemacht.

§ 3. Das Spektrum des Phosphortrioxyds zeigt zwei Bandensysteme (vgl. Fig. 2); das längerwellige bezeiche ich als System A und das kürzerwellige als System B. Als Vergleichsspektrum dient das Kupferbogenspektrum.

Das Bandensystem A liegt in einer Gegend, wo die Dispersion des Quarzes klein ist, so daß die Messungen der Wellenlängen der Bandenschwerpunkte nur mit einer Genauigkeit von etwa 0,3 Å ausgeführt werden konnten. Tabelle 1 zeigt die Messungsresultate.

Tabelle 1.

λ Å	ν (cm^{-1})	λ Å	ν (cm^{-1})	λ Å	ν (cm^{-1})
3586,5	27 882	3446,0	29 019	3330,3	30 028
3578,6	27 944	3435,3	29 110	3320,3	60 127
3574,9	27 973	3431,0	29 146	3308,9	30 222
3571,4	28 000	3426,4	29 184	3300,9	30 294
3565,4	28 047	3418,0	29 257	3294,2	30 356
3555,6	28 125	3407,1	29 351	3288,3	30 411
3548,1	28 184	3398,2	29 427	3282,6	30 463
3542,3	28 230	3382,4	29 565	3269,7	30 584
3537,0	28 273	3378,5	29 599	3265,2	30 626
3501,4	28 560	3359,5	29 766	3251,5	30 755
3483,4	28 708	3353,1	29 823	3240,7	30 858
3473,9	28 786	3338,8	29 951		

* H. J. Emeléus, Journ. chem. Soc. London **127**, 1362, 1925.

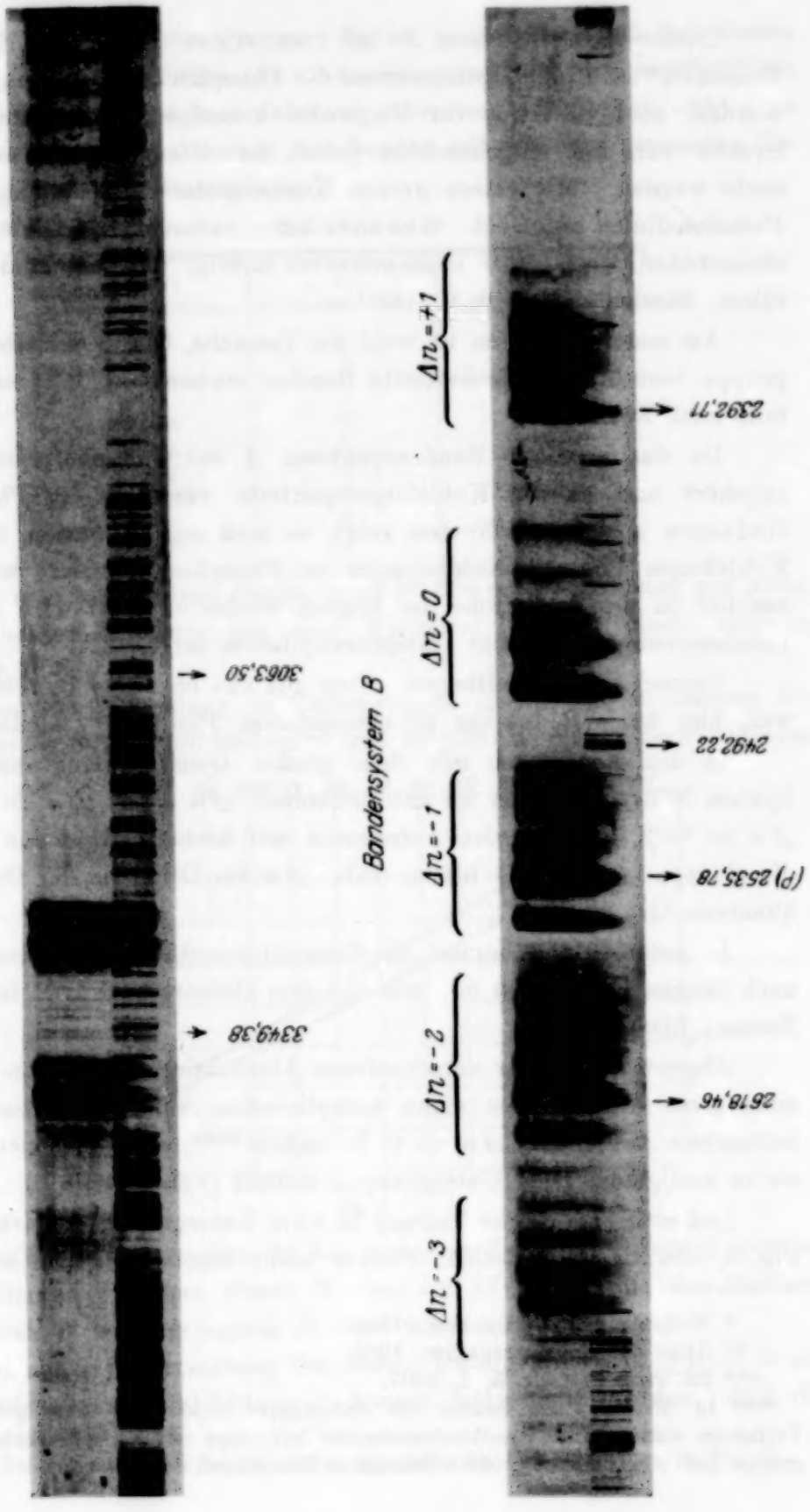

Bandensystem A
Δn=-2
Δn=-1
Δn=0
3349,38
3063,50
Bandensystem B
Δn=-3
Δn=-2
Δn=-1
Δn=0
Δn=+1
2618,46
(P) 2535,78
2492,22
2392,71

Fig. 2.

Dieses Bandensystem A ist zum ersten Male von Exner und Haschek* im Kohlebogenspektrum der Phosphorverbindungen beschrieben worden; auch im Atlas von Hagenbach und Konen** kommt dieses System vor, am eingehendsten jedoch ist es von Geuther*** untersucht worden. Mit einem großen Konkavgitter wurden die Banden in Rotationslinien aufgelöst. Geuther hatte versucht, die Linien in Serien einzuordnen, doch ohne nennenswerten Erfolg, weil die Linien der einzelnen Banden sich stark überdecken.

Am merkwürdigsten ist wohl die Tatsache, daß in derselben Bandengruppe verschieden abschattierte Banden vorkommen, teils nach Violett, teils nach Rot hin.

Da das genannte Bandenspektrum A der Phosphortrioxydmolekel angehört und da das Kohlebogenspektrum verschiedener Phosphorverbindungen auch dieses System zeigt, so muß man annehmen, daß in dem Kohlebogen Phosphorverbindungen zu Phosphor reduziert werden, der nachher in der Außenzone des Bogens wieder oxydiert wird und so das Lumineszenzspektrum der Phosphoroxydation zeigt.

Versuche im Metallbogen gaben nie das bekannte Bandenspektrum, weil hier keine Reduktion zu elementarem Phosphor stattfinden kann.

In den Aufnahmen mit dem großen Quarzspektrograph sind im System A drei Gruppen zu unterscheiden: $\Delta n = 0$, $\Delta n = -1$ und $\Delta n = -2$, nur bei den Aufnahmen mit kleiner Dispersion tritt auch die Gruppe $\Delta n = +1$ hinzu, wobei Δn die Differenz der Oszillationsquantenzahlen bedeutet.

In jeder Gruppe nimmt die Gesamtintensität der einzelnen Banden nach langen Wellen hin ab, was auf eine kleinere Stabilität im erregten Zustand hinweist.

Abgesehen von der verschiedenen Abschattierung der Banden zeigen auch sonst die Gruppen einen komplizierten Aufbau. Wenn man die intensivste von ihnen, $\Delta n = 0$, betrachtet****, sieht man deutlich, daß sie in wenigstens zwei Untergruppen zerfällt (vgl. Tabelle 2).

Daß sich eine solche Teilung in zwei Untergruppen aufdrängt, zeigt Fig. 3, obwohl die einzelnen Punkte nicht besonders genau auf der ge-

---

* Wellenlängentabellen usw., 1904.

** Atlas der Emissionspektra, 1905.

*** ZS. wiss. Photogr. **5**, 1, 1907.

**** In diesem Falle konnte die Nullgruppe nicht nach dem gewöhnlichen Verfahren mittels eines Bandkantenschemas festgelegt werden, sie wurde als Nullgruppe nur wegen ihrer größten Intensität bezeichnet.

meinsamen glatten Kurve liegen. Es ist ja möglich, daß bei diesem System irgendwelche Störungen vorhanden sind, die den regelmäßigen Verlauf des Oszillationsquantenniveaus verzerren. Vielleicht steht auch die verschiedene Abschattierung der Banden mit der eben genannten Unregelmäßigkeit im Zusammenhang.

Tabelle 2.

$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1})$	n^*	$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1})$
—	9	30 858
—	8	30 755
—	7	30 626
30 584	6	30 463
30 411	5	30 294
30 222	4	30 127
30 028	3	29 951
29 823	2	29 766
29 599	1	29 565

Nur eine sehr diffuse Bande, etwa $30\,356\,\mathrm{cm}^{-1}$, fügt sich gar nicht in die beiden Untergruppen ein: Vielleicht hat sie einen anderen Ursprung.

Wenn die Einteilung in Untergruppen richtig ist, so müssen die beiden ersten Glieder $30\,584\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $30\,858\,\mathrm{cm}^{-1}$ als Übergänge vom

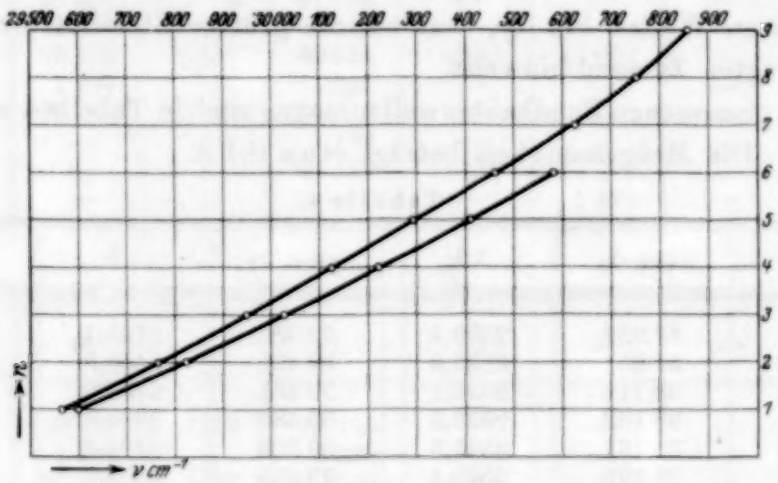


Fig. 3.

nichtoszillierenden erregten in den normalen Zustand betrachtet werden. Die Differenz zwischen diesen Werten ist $274\,\mathrm{cm}^{-1}$, die den Dublettniveauabstand bei angeregtem Zustand wiedergibt.

Bei näherer Betrachtung der ersten Untergruppe von $\Delta n = 0$ mit dem Anfangsgliede $30\,584\,\mathrm{cm}^{-1}$ konnte festgestellt werden, daß die

* Diese Spalte enthält die Ordnungszahlen für das Diagramm in Fig. 3.

Banden aus engen Dubletts zusammengesetzt sind, und zwar mit der Frequenzdifferenz von etwa $20\,cm^{-1}$; bei den Gliedern der anderen Untergruppe konnte das nicht beobachtet werden.

Durch Vergleich der ersten Glieder der homologen Untergruppen von $\Delta n = -1$ mit den entsprechenden Gliedern der Gruppe $\Delta n = 0$ ist es möglich, das erste Oszillationsquantum der unerregten Molekel zu bestimmen. In Tabelle 3 erhält man diese Größe aus beiden Untergruppen zu $1431\,cm^{-1}$ und $1438\,cm^{-1}$, die innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind.

Tabelle 3.

	$\nu\,(cm^{-1})$	$\nu\,(cm^{-1})$
$\Delta n = 0$	30 858	30 584
$\Delta \nu$	1 431	1 438
$\Delta n = -1$	29 427	29 146

Die dritte Gruppe $\Delta n = -2$ ist zu schwach, um die Untergruppen zu erkennen.

§ 4. Im Gegensatz zum Bandensystem *A* zeigt das System *B* große Regelmäßigkeit. Alle Einzelbanden sind nach Violett hin abschattiert, wobei bei den einzelnen intensivsten die Aufschließung in Rotationslinien bemerkbar ist. In jeder Gruppe nimmt die Gesamtintensität der Banden nach kurzen Wellen hin ab, was auf die größere Stabilität der Molekel im angeregten Zustand hinweist.

Die gemessenen Bandkantenwellenlängen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 0,1 Å.

Tabelle 4.

λ Å	$\nu\,(cm^{-1})$	λ Å	$\nu\,(cm^{-1})$	λ Å	$\nu\,(cm^{-1})$
2636,3	37 932	2539,1	39 385	2462,4	40 611
2635,0	37 951	2535,8	39 436	2454,3	40 745
2623,4	38 118	2534,1	39 461	2453,0	40 767
2622,1	38 138	2532,8	39 482	2395,9	41 738
2620,5	38 161	2531,5	39 502	2394,4	41 765
2619,3	38 178	2529,4	39 535	2387,6	41 882
2610,7	38 303	2528,2	39 554	2386,1	41 909
2609,5	38 322	2520,9	39 668	2383,1	41 962
2607,9	38 346	2518,6	39 705	2381,6	41 988
2606,7	38 363	2517,2	39 726	2379,4	42 028
2595,5	38 528	2507,8	39 875	2378,2	42 049
2594,4	38 544	2506,7	39 893	2375,0	42 105
2555,0	39 139	2477,6	40 362	2373,7	42 129
2553,4	39 163	2476,0	40 387	2367,0	42 248
2543,9	39 310	2467,9	40 521	2365,9	42 268
2542,5	39 331	2466,4	40 545		
2540,3	39 366	2463,8	40 589		

Wie aus den Spektralaufnahmen in Fig. 2 zu ersehen ist, besteht das System *B* aus vier gut meßbaren Gruppen $\Delta n = +1, 0, -1$ und -2; sehr schwach und nicht meßbar ist die außerdem vorhandene Gruppe $\Delta n = +2$. Unterhalb von $\Delta n = -2$ verschwindet allmählich der Gruppencharakter und geht in eine Folge immer diffuser und schwächer werdender Banden über.

Jede Gruppe besteht aus vier Untergruppen. Auch dieses Bandensystem *B*, das bei Anregung von Phosphortrioxyd erhalten wurde, erwies sich als identisch mit dem von Geuther* entdeckten und von Watteville** und Gramont*** ausgemessenen Bandenspektrum von Phosphorverbindungen in Kohlebogen. Auch hier gilt die schon früher ausgesprochene Ansicht, daß die Reduktion und Wiederoxydation von Phosphor im Kohlebogen die Ursache des Entstehens des Phosphorlumineszenzspektrums ist.

Es gelang mir, die Banden dieses Systems in vier Kantenniveauschemas einzuordnen, wie das aus den Tabellen 5, 6, 7 und 8 zu ersehen

Tabelle 5.

n'' \ n'	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2	$\Delta\nu$	3
0	40 362	1376	41 738	—	—	—	—
$\Delta\nu$	1 223	—	1 217	—	—	—	—
1	39 139	1382	40 521	1361	41 882	—	—
$\Delta\nu$	1 207	—	1 211	—	—	—	—
2	37 932	1378	39 310	—	—	—	42 028
$\Delta\nu$	—	—	1 192	—	—	—	—
3	—	—	38 118	1364	39 482	—	—
$\Delta\nu$	—	—	—	—	1 179	—	—
4	—	—	—	—	38 303	—	—

Tabelle 6.

n'' \ n'	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2	$\Delta\nu$	3
0	40 387	1378	41 765	—	—	—	—
$\Delta\nu$	1 224	—	1 220	—	—	—	—
1	39 163	1382	40 545	1364	41 909	—	—
$\Delta\nu$	1 212	—	1 214	—	—	—	—
2	37 951	1380	39 331	—	—	—	42 049
$\Delta\nu$	—	—	1 193	—	—	—	—
3	—	—	38 138	1364	39 502	—	—
$\Delta\nu$	—	—	—	—	1 180	—	—
4	—	—	—	—	38 322	—	—

* l. c.
** ZS. wiss. Photogr. **7**, 279, 1909.
*** C. R. **149**, 263, 1909.

Tabelle 7.

n'' \ n'	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2	$\Delta\nu$	3
0	40 589	1373	41 962	—	—	—	—
$\Delta\nu$	1 223	—	1 217	—	—	—	—
1	39 366	1379	40 745	1360	42 105	—	—
$\Delta\nu$	1 205	—	1 210	—	—	—	—
2	38 161	1374	39 535	—	—	—	42 248
$\Delta\nu$	—	—	1 189	—	—	—	—
3	—	—	38 346	1359	39 705	—	—
$\Delta\nu$	—	—	—	—	1 177	—	—
4	—	—	—	—	38 528	1347	39 875

Tabelle 8.

n'' \ n'	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2	$\Delta\nu$	3
0	40 611	1377	41 988	—	—	—	—
$\Delta\nu$	1 226	—	1 221	—	—	—	—
1	39 385	1382	40 767	1362	42 129	—	—
$\Delta\nu$	1 207	—	1 213	—	—	—	—
2	38 178	1376	39 554	—	—	—	42 268
$\Delta\nu$	—	—	1 191	—	—	—	—
3	—	—	38 363	1363	39 726	—	—
$\Delta\nu$	—	—	—	—	1 182	—	—
4	—	—	—	—	38 544	1349	39 893

ist, wobei n' die Oszillationsquantenzahlen im erregten Zustand und n'' diejenigen des unerregten Zustandes sind.

Aus der näheren Betrachtung der vier Untergruppen folgt, daß durch zwei konstante Verschiebungen alle Partialgruppen zur Deckung zu bringen sind. Das heißt, daß im erregten Zustand alle Oszillationsquantenniveaus vierfache Multiplizität besitzen mit konstanten Frequenzdifferenzen bei entsprechenden Oszillationsquantenzahlen. Die folgenden zwei Tabellen 9 und 10 geben die zwei Verschiebungswerte, die notwendig sind, um alle Untergruppen zur Deckung bringen zu können.

Tabelle 9.

Banden ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Banden ν (cm^{-1})	Banden ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Banden ν (cm^{-1})
42 248	220	42 028	39 535	225	39 310
42 105	223	41 882	39 366	227	39 139
41 962	224	41 738	38 528	225	38 303
40 745	224	40 521	38 346	228	38 118
40 589	227	40 362	38 161	229	37 932
39 705	223	39 482			

Mittelwert: $\Delta\nu = 225$ cm^{-1}.

Tabelle 10.

Banden ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Banden ν (cm^{-1})	Banden ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Banden ν (cm^{-1})
42 248	20	42 268	39 482	20	39 502
42 105	24	42 129	39 366	19	39 385
42 028	21	42 049	39 310	21	39 331
41 962	26	41 988	39 139	24	39 163
41 882	27	41 909	38 528	16	38 544
41 738	27	41 765	38 346	17	38 363
40 745	22	40 767	38 303	19	38 322
40 589	22	40 611	38 161	17	38 178
40 521	24	40 545	38 118	20	38 138
40 362	25	40 387	37 932	19	37 951
39 705	21	39 726	39 875	18	39 893
39 535	19	39 554			

Mittelwert: $\Delta\nu = 22$ cm^{-1}.

Es muß noch bemerkt werden, daß die eben angegebene Transformationsmöglichkeit nicht absolut genau genommen werden muß, da sicher bei höheren Quantenzahlen allmählich beträchtlichere Differenzen auftreten werden.

Die Horizontalwerte der Frequenzdifferenzen in den Tabellen 5, 6, 7 und 8 bedeuten die Größen der Oszillationsquanten in der unerregten Molekel, diejenigen der Vertikalreihen dagegen die Oszillationsquanten der erregten Molekel. Die endgültigen Mittelwerte der Oszillationsquanten sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt. Aus ihr ist auch zu

Tabelle 11.

Nichtangeregte Molekel ($\Delta\nu$ cm^{-1})				Angeregte Molekel ($\Delta\nu$ cm^{-1})		
n'' $0 \to 1$	n'' $1 \to 2$	n'' $2 \to 3$	n'' $3 \to 4$	n' $0 \to 1$	n' $1 \to 2$	n' $2 \to 3$
1223	1207	1192	1179	1376	1361	1347
1224	1212	1193	1180	1378	1364	1349
1223	1205	1189	1177	1373	1360	—
1226	1207	1191	1182	1377	1362	—
1217	1211	—	—	1382	1364	—
1220	1214	—	—	1382	1364	—
1217	1210	—	—	1379	1359	—
1221	1213	—	—	1382	1363	—
—	—	—	—	1378	—	—
—	—	—	—	1380	—	—
—	—	—	—	1374	—	—
—	—	—	—	1376	—	—
Mittelwerte:						
1221	1207	1193	1179	1378	1363	1348
Differenz:	14	14	14		15	15

ersehen, daß die Oszillationsquanten konstante Differenzen aufweisen, nämlich 14 und 15 cm^{-1}; deshalb kann man sich mit einer zweigliedrigen Formel des anharmonischen Oszillators begnügen:

$$\nu = \nu_e + (n' a' - n'^2 b') - (n'' a'' - n''^2 b''),$$

wo ν_e die vier Elektronenübergänge der nichtoszillierenden Molekel bedeuten, gemäß der vierfachen Multiplizität des Niveaus des angeregten Zustandes. Diese vier Größen, korrigiert nach Daten der Tabellen 9 und 10, sind in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

$\Delta\nu$	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$
	40 362	
		22
225	40 384	
	40 587	
		22
	40 609	

Die Koeffizienten in der Formel des anharmonischen Oszillators berechnen sich in der üblichen Weise nach den Daten der Tabelle 11. Die Formel lautet:

$$\nu\,(cm^{-1}) = \nu_e + (1385{,}5\,n' - 7{,}5\,n'^2) - (1228\,n'' - 7\,n''^2).$$

Die aus dieser Formel berechneten Bandenkanten stimmen mit den gemessenen Werten gut überein, wie aus der Tabelle 13 zu ersehen ist. Alle gemessenen Banden des Systems *B* sind in dem Niveaudiagramm Fig. 4 zusammengestellt.

§ 5. In dem Bogenspektrum des Phosphors befindet sich eine starke Gruppe von vier Linien, 2555,05, 2553,41, 2535,72 und 2534,10 Å, die die sogenannten „Restlinien" repräsentieren; diese Gruppe hat die folgenden Frequenzdifferenzen (Tabelle 14):

Diese Frequenzdifferenzen erinnern aber sehr an die oben geschilderten Verhältnisse in den beiden Bandensystemen *A* und *B* des Phosphorlumineszenzspektrums (Phosphortrioxydspektrum), denn die dort beobachteten Niveaudifferenzen im System *A* sind 274 cm^{-1} und etwa 20 cm^{-1} und im System *B* 225 cm^{-1} und 22 cm^{-1}. Das ist nahe den Frequenzdifferenzen des Phosphoratoms in der Tabelle 14. Sie können nicht gleich sein, weil in der Phosphortrioxydmolekel die entsprechenden Quantenbahnen des Phosphoratoms stark deformiert sein müssen.

Tabelle 13.

n'	n''	Gemessen ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Berechnet ν (cm^{-1})	Gemessen ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$	Berechnet ν (cm^{-1})
0	0	40 362	0	40 362	40 387	+ 3	40 384
0	1	39 139	− 2	39 141	39 163	0	39 163
0	2	37 932	− 2	37 934	37 951	− 5	37 956
1	0	41 738	− 2	41 740	41 765	+ 3	41 762
1	1	40 521	+ 2	40 519	40 545	+ 4	40 541
1	2	39 310	− 2	39 312	39 331	− 3	39 334
1	3	38 118	− 1	38 119	38 138	− 3	38 141
2	1	41 882	0	41 882	41 909	+ 5	41 904
2	3	39 482	0	39 482	39 502	− 2	39 504
2	4	38 303	0	38 303	38 322	− 3	38 325
3	2	42 028	+ 5	42 023	42 049	+ 1	42 048
0	0	40 589	+ 2	40 587	40 611	+ 2	40 609
0	1	39 366	0	39 366	39 385	− 3	39 388
0	2	38 161	+ 2	38 159	38 178	− 3	38 181
1	0	41 962	− 3	41 965	41 988	+ 1	41 987
1	1	40 745	+ 1	40 744	40 767	+ 1	40 766
1	2	39 535	− 2	39 537	39 554	− 5	39 559
1	3	38 346	+ 2	38 344	38 363	− 3	38 366
2	1	42 105	− 2	42 107	42 129	0	42 129
2	3	39 705	− 2	39 707	39 726	− 3	39 729
2	4	38 528	0	38 528	38 544	− 6	38 550
3	2	42 248	0	42 248	42 268	− 2	42 270
3	4	39 875	− 1	39 876	39 893	− 5	39 898

Tabelle 14.

$\Delta\nu$	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$
	39 138	26
	39 164	
298	39 437	25
	39 462	

Auch das Auftreten zweier Bandensysteme ist aus den Eigenschaften der Phosphortrioxydmolekel erklärbar. Diese Molekel setzt sich nämlich aus zwei Phosphor- und drei Sauerstoffatomen zusammen. Wenn man nun eine asymmetrische Verteilung des Einflusses der Sauerstoffatome auf die Phosphoratome annimmt, so müssen die beiden Phosphoratome verschieden deformierte Quantenbahnen besitzen, so daß einem jeden solchen Atom in der Trioxydmolekel ein eigenes Bandensystem zuzuschreiben ist.

Eine tiefere Analyse der Zusammenhänge der beiden Bandensysteme mit dem Aufbau des Phosphoratomspektrums ist zurzeit noch nicht möglich, weil bisher noch keine Termanalyse des Phosphoratomspektrums vorliegt.

§ 6. Das Zustandekommen des Phosphorlumineszenzspektrums, dessen Bandenanteil, wie das oben gezeigt wurde, der Trioxydmolekel angehört, muß man sich so vorstellen, daß die Bildungsenergie des Phosphorpentoxyds durch Strahlung oder durch einen Zusammenstoß mit der Trioxydmolekel auf letztere übergeht, die dadurch angeregt wird und strahlt.

Die Bildungsenergie des Phosphortrioxyds selbst kommt hier nicht in Betracht, weil die Oxydation des Phosphortrioxyds dasselbe Lumineszenzspektrum gibt.

Auch die Untersuchungen von Weiser und Garrison* unterstützen diese Auffassung. Sie haben gefunden, daß eine schnelle Oxydation des

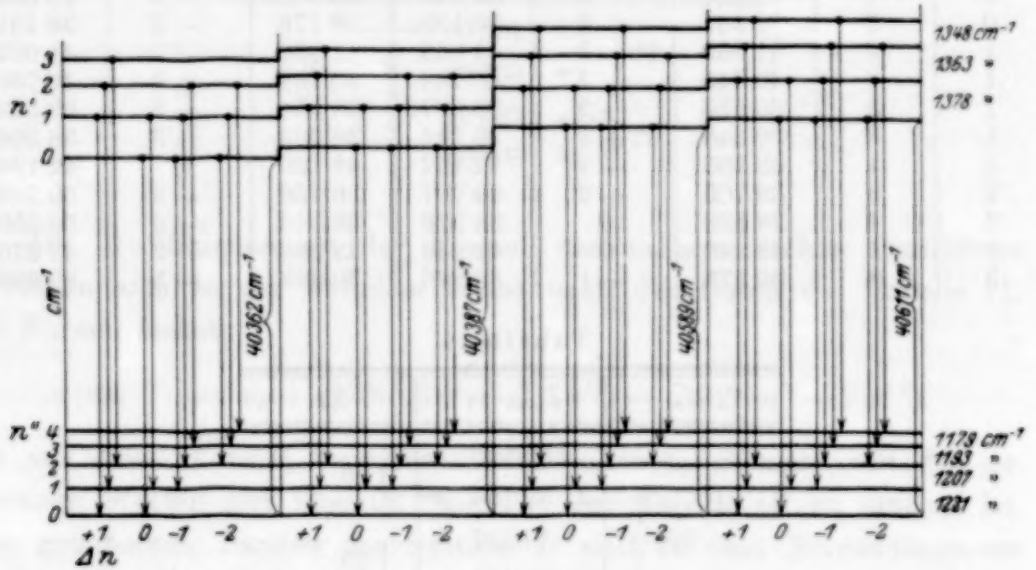


Fig. 4.

Phosphors zu Trioxyd bei etwa 27° stattfindet, wogegen eine schnelle Weiteroxydation zu Pentoxyd erst bei etwa 65° auftritt. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei Zimmertemperatur in der Wolke der Oxydationsprodukte des Phosphors immer ein beträchtlicher Überschuß an freien Phosphortrioxydmolekeln sein wird, weil die Weiteroxydation viel langsamer vor sich geht, so daß immer die Möglichkeit einer Übergabe der Bildungsenergie des Pentoxyds möglich ist, die, wie Thomsen** gefunden hat, 295 kcal pro mol beträgt, und also reichlich genug ist, die beiden Bandensysteme *A* und *B* zustandekommen zu lassen.

---

* Journ. physical chem. **25**, 473, 1921.

** Thermochem. Unters. II, 226.

Einen anderen Ursprung muß das kontinuierliche Spektrum haben, das seinen Schwerpunkt im sichtbaren Teile des Spektrums hat.

Dieses kontinuierliche Spektrum ist wahrscheinlich das Phosporeszenzspektrum des festen Phosphorpentoxyds; Emeléus und Purcell* haben ein ganz ähnliches beim Bestrahlen mit kurzen Wellen des festen Pentoxyds erhalten; ähnliche Ansichten sprechen auch Bowen und Pells** aus. Eine definitive Entscheidung wird man nur dann treffen können, wenn man genaue Energieverteilungskurven beider kontinuierlichen Spektren haben wird.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

---

* Journ. chem. Soc. London 1927, S. 788.
** Ebenda 1927, S. 1096.

Untersuchungen über die Atomebenenabstände der Gipskristalle*.

Von **Joseph Nagy** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1928.)

Nach den Untersuchungen des Verfassers sind die Atomebenenabstände der Gipskristalle nicht gleich groß. Die größte Differenz ist etwa 2,5 ‰.

Man macht in der Röntgenspektroskopie die Annahme, daß die Atomebenenabstände einer und derselben Kristallsorte in jedem Kristallindividuum und in verschiedenen Stellen desselben Individuums gleich groß sind.

Daß diese Annahme bis zu einer Genauigkeit von 1 ‰ für Steinsalz zutrifft, wurde von E. Wagner** gezeigt.

Die neueren Messungen von Uhler und Cooksey*** und Siegbahn**** für Calcit, von Stenström† und Hjalmar†† für Gips schienen aber zu zeigen, daß diese Annahme naturgemäß nur bis zu einer Grenze der Genauigkeit zutrifft. Treibt man diese Genauigkeit weiter, so kann man Unterschiede zwischen verschiedenen Individuen derselben Sorte und auch verschiedenen Teilen desselben Individuums feststellen.

Vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, bis zu welcher Genauigkeitsgrenze die genannte Annahme für Gips zutrifft.

Die Messungen wurden mit einem Seemann-Röntgenspektrographen nach der Schneidemethode ausgeführt. Der Abstand der Schneide von der Platte war 138,85 mm.

Wegen der Größe und der Unebenheiten der benutzten Kristalle habe ich nur relative Messungen gemacht, wie dies auch E. Wagner gemacht hatte. Ich habe die Cu $K\alpha_1$-Linie in der ersten und zweiten Ordnung aufgenommen.

Um die Fehler, die dadurch entstehen, daß die reflektierenden Atomebenen nicht genau parallel der Nullebene waren, zu eliminieren, habe

---

* Vorgelegt der 3. Klasse der Ung. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 11. Juni 1928.

** Ann. d. Phys. (4) **49**, 625, 1916.

*** Phys. Rev. **10**, 645, 1917.

**** Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 85.

† Experimentelle Untersuchungen der Röntgenstrahlen, S. 33.

†† ZS. f. Phys. **1**, 448, 1920.

ich immer Doppelaufnahmen gemacht und zwar so, daß ich den Kristall um eine wagerechte Achse um 180° umdrehte und die photographische Platte dementsprechend mit einer Halbierungsplatte bedeckte.

Die Abstände der so bekommenen beiden Cu $K\alpha_1$-Linienpaare längs der Halbierungslinie habe ich mit einem Komparator von Zeiss ausgemessen, und ich habe den Mittelpunkt dieser Abstände für den richtigen Abstand genommen.

Die Korrektionen, die wegen verschiedener Verhältnisse in die Rechnung eingehen sollten, waren so klein, daß sie außer acht gelassen werden konnten.

Den Abstand „Kristall—Schneide" habe ich so klein genommen, daß die Linien Cu $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ bei der obengenannten Plattenentfernung schon in der ersten Ordnung getrennt waren, wie die Photographie dies in etwa 30facher Vergrößerung zeigt. Die Breite der Linien war in der ersten Ordnung 0,03 mm, in der zweiten Ordnung 0,04 mm.

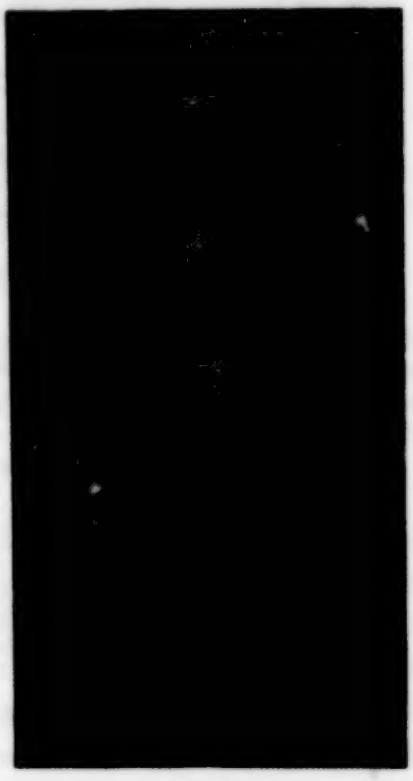


Fig. 1.

Um mich von der Reproduzierbarkeit der Aufnahmen zu überzeugen, habe ich an derselben Stelle eines Kristalls fünf Doppelaufnahmen nach Unterbrechungen gemacht. Das Ergebnis dieser Aufnahmen ist:

Platte	Fundort des Kristalls	Abstand Cu $K\alpha_1^{II} - K\alpha_1^{I}$
X. 7	Girgenti	14,616
X. 9	"	14,615
X. 10	"	14,618
X. 22	"	14,616
X. 23	"	14,618
		Mittel: 14,6166

Die Genauigkeit ist also etwa 0,1 $^0/_{00}$. Die aus der Temperaturänderung entstandenen Fehler waren so klein, daß sie zu vernachlässigen waren.

Die Resultate meiner Aufnahmen enthält die folgende Tabelle:

Platte	Fundort des Kristalls	Abstand Cu $K\alpha_1^{II} - K\alpha_1^{I}$
I. 7	Montmarte	14,636
8	"	14,632
II. 1	Quellen von „Hunyadi János" (bei Budapest)	14,617
2	" " " " " "	14,619
III. 5	Alsódobsza (Ungarn)	14,614
IV. 2	Brüx	14,614
5	"	14,615
VI. 1	Wiesbaden	14,614
2	"	14,612
VIII. 5	Braunschweig	14,598
6	"	14,596
X. 4	Girgenti }	14,613
24	" } von der Form einer Säule	14,614
28	" }	14,614
XII. 8	Igmándi (Ungarn)	14,606
9	" "	14,606
18	Igmándi (Ungarn) }	14,618
20	" " }	14,619
21	" " } (ein anderes Stück)	14,616
22	" " }	14,617
23	" " }	14,618
XIII. 9	Unbekannt	14,617
10	Derselbe wie XIII. 9, aber an anderer Stelle	14,610

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Gitterkonstante bei Gipskristallen von verschiedener Herkunft bei entsprechend (bis zu 0,1 ‰) gesteigerter Meßgenauigkeit nicht gleich groß ist. Es ist also unbedingt nötig, für eine Röntgenwelle einen Standardwert anzunehmen statt für die Gitterkonstante von Steinsalz.

Ich habe diese Untersuchungen in dem unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány stehenden Exper.-Phys. Institut des „Joseph"-Polytechnikums zu Budapest mit der Unterstützung des „Ungar. Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds" gemacht, wofür ich ihnen auch hier meinen innigsten Dank ausspreche.

Budapest, 2. August 1928.

Über eine allgemeine physikalische Methode zur Zurückführung partieller Differentialgleichungen auf gewöhnliche.

Von **G. Schweikert** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 16. August 1928.)

Die Methode besteht darin, daß aus dem Ausdruck für das totale Differential der Zustandsfunktion mit Hilfe der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und des Absorptionsgesetzes eine einfache Beziehung zwischen den partiellen Differentialquotienten gewonnen wird, durch welche die partielle Differentialgleichung auf ein System gewöhnlicher zurückgeführt werden kann.

Die Bewegungs- und Strahlungsprobleme der Physik führen bekanntlich auf partielle Differentialgleichungen, deren strenge und vollständige Integration nach rein mathematischen Methoden nur in wenigen Fällen zu leisten ist und häufig nur zu allgemeinen und willkürlichen Funktionen führt, die den Vorgang im einzelnen unbestimmt lassen. Dieses hat vor allem darin seinen Grund, daß die in der theoretischen Physik abgeleiteten partiellen Differentialgleichungen nicht genügen, um den physikalischen Prozeß eindeutig und vollständig zu bestimmen. Vielmehr sind noch für den Bewegungs- und Strahlungsvorgang wesentliche physikalische Begriffe und Gesetze hinzuzunehmen, wenn eine vollständige Bestimmung desselben erreicht werden soll. Es zeigt sich die bekannte Erscheinung, daß ein Problem, dessen Lösung, rein mathematisch untersucht, unüberwindliche Schwierigkeiten bietet, häufig erheblich einfacher und anschaulicher wird, wenn die physikalischen Vorstellungen und Begriffe hinzugenommen und mathematisch zweckmäßig formuliert werden.

Es sind nun zwei allgemeine physikalische Begriffe, die für die Bewegungs- und Strahlungsvorgänge in der Physik von grundlegender Bedeutung sind und den zeitlichen wie räumlichen Verlauf derselben wesentlich bestimmen. Das sind die Begriffe der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Absorption. Erst dadurch, daß man die durch diese Begriffe bestimmten Erscheinungen mathematisch formuliert und zu den partiellen Differentialgleichungen hinzunimmt, erhält man eine vollständige Bestimmung des physikalischen Vorganges, und zugleich wird dadurch die Auflösung der Differentialgleichung wesentlich er-

leichtert und präzisiert, indem es so gelingt, die partielle Differentialgleichung auf ein System gewöhnlicher, d. h. nur von einer Variablen abhängiger Differentialgleichungen zurückzuführen. Wie sich die Durchführung der Methode im einzelnen gestaltet, läßt sich an einfachen Beispielen deduzieren.

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall einer eindimensionalen Ausbreitung einer Zustandsänderung $y\,(x,t)$, die der Differentialgleichung der schwingenden Saite

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \lambda_2 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \tag{1}$$

genügen möge. Die Zustandsgröße (y) ändert sich um den Betrag dy, wenn x um dx und zugleich t um dt wächst, so daß die Beziehung für das totale Differential

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x}\,dx + \frac{\partial y}{\partial t}\,dt \tag{2}$$

besteht. Der Wert von dy hängt nun eindeutig ab von der Größe der Absorption und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Vorganges, die sich aus den physikalischen Eigenschaften und Gesetzen des Trägermediums ergeben.

Am einfachsten gestalten sich naturgemäß die Verhältnisse im idealen Grenzfall, wo die Absorption gleich Null und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit konstant ist. Dann wird nämlich das totale Differential

$$dy = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dx}{dt} = a = \text{const},$$

d. h. die Zustandsänderung (y) ist im Punkte $x + dx$ zur Zeit $t + dt$ genau so groß, wie im Punkte x zur Zeit $t\ (= x/a)$. Daher ergibt sich aus Gleichung (2) folgende grundlegende und einfache, dabei streng gültige Beziehung zwischen den beiden partiellen Differentialquotienten

$$dy = 0; \quad a \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{\partial y}{\partial t}. \tag{3}$$

Durch nochmalige Differentiation folgt hieraus [unter der Voraussetzung konstanter Fortpflanzungsgeschwindigkeit (a)]:

$$\left.\begin{aligned} &a \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = -\frac{\partial^2 y}{\partial t\,\partial x}; \quad a \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x\,\partial t} = -\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}, \\ &\text{also} \\ &a^2 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Führt man diese Beziehung in Gleichung (1) ein, so ergeben sich zwei Differentialgleichungen, von denen jede nur noch eine unabhängige Variable enthält:

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \lambda_2 \cdot a^2 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = (\lambda_1 - a^2 \lambda_2) \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0,$$

$$\left(\frac{\lambda_1}{a^2} - \lambda_2\right) \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0.$$

Nehmen wir also $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \not\equiv 0$ für beliebige x-Werte an, so muß

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = a^2 \tag{5}$$

sein, d. h. aber Gleichung (1) sagt lediglich aus, daß jede beliebige Zustandsänderung (y) sich mit der Geschwindigkeit $a = \sqrt{\frac{\lambda_1}{\lambda_2}}$ und ohne Absorption ausbreitet. Ein spezieller physikalischer Vorgang aber kann nur auf Grund einer besonderen Betrachtung der Erregungsursache gewonnen werden.

Würde jedoch $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0$ sein, so folgt daraus

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \text{const}; \qquad y_{t=\text{const}} = c_1 \cdot x + \psi_1(t);$$

ferner würde jetzt

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -a \cdot c_2; \qquad y_{x=\text{const}} = -a \cdot c_2 t + \psi_1(x),$$

oder allgemein

$$y = c \cdot (x - at) + c_0, \tag{6}$$

worin jetzt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (a) völlig unbestimmt durch unsere Differentialgleichung bleibt.

Wenn aber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (a) als veränderlich betrachtet wird, so folgt aus der Gleichung (3):

$$a \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{\partial a}{\partial x} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{\partial^2 y}{\partial t \partial x}; \qquad a \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = -\frac{\partial^2 y}{\partial t^2};$$

$$a^2 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \left(a \cdot \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\partial a}{\partial t}\right) \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}.$$

Daraus ergibt sich nun für unsere Differentialgleichung (1) die kompliziertere Form:

$$\left.\begin{aligned} (\lambda_1 - a^2 \lambda_2) \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \lambda_1}{\partial x} - a \lambda_2 \frac{\partial a}{\partial x} + \lambda_2 \cdot \frac{\partial a}{\partial t}\right) \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = 0, \\ \text{oder} \\ (\lambda_1 - a^2 \lambda_2) \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \left(\lambda_1 \frac{\partial a}{\partial x} - \frac{\lambda_1}{a} \frac{\partial a}{\partial t} - a \cdot \frac{\partial \lambda_1}{\partial x}\right) \cdot \frac{\partial y}{\partial t} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wenn man statt Gleichung (1) die allgemeinere Form mit veränderlichem λ_1

$$\frac{\partial\left(\lambda_1 \cdot \frac{\partial y}{\partial x}\right)}{\partial x} - \lambda_2 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \tag{1a}$$

zugrunde legt.

Befindet sich das Medium, in welchem sich die Zustandsänderung ausbreitet, hinsichtlich derjenigen seiner Eigenschaften, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bestimmen, im Gleichgewicht, so wird im besonderen $\frac{\partial a}{\partial t} = 0$. Allgemein sei a und λ_1 als Funktion von x und t durch die Eigenschaften des Trägermediums festgelegt, dann können die beiden Gleichungen (7) als gewöhnliche Differentialgleichungen zweiter Ordnung behandelt und nach bekannten Methoden integriert werden.

Nunmehr wollen wir den Ausbreitungsvorgang nach Gleichung (1) betrachten, während Absorption auftritt. Jetzt ist die Gleichung (3) nicht mehr erfüllt, vielmehr wird das totale Differential

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x}\,dx + \frac{\partial y}{\partial t}\,dt$$

im allgemeinsten Falle irgend eine Funktion des Ausbreitungsweges (x) und der Zustandsänderung (y)

$$dy = g(x, y)\,dx, \tag{8}$$

worin die Funktion $g(x, y)$ durch die Eigenschaften des Trägermediums bestimmt sein muß. Wir erhalten also jetzt:

$$a \cdot \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial t} = a \cdot g(x, y). \tag{9}$$

Dadurch ist wiederum eine Beziehung zwischen den beiden partiellen Differentialquotienten festgelegt, welche die Zurückführung unserer partiellen Differentialgleichung (1) auf zwei gewöhnliche Differentialgleichungen gestattet.

Betrachten wir hier wiederum den einfachsten Fall als Beispiel. In vielen physikalisch wichtigen Vorgängen wird die Funktion $g(x, y)$ lineare Funktion von y

$$dy = -g_0 \cdot y \cdot dx,$$

worin g_0 eine Konstante ist, die das bekannte Absorptionsgesetz

$$y = y_0 \cdot e^{-g_0 x}$$

bestimmt.

Aus Gleichung (9) folgen dann folgende einfache Beziehungen zwischen den beiden partiellen Differentialquotienten von y:

$$\left.\begin{aligned} a\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial x}+g_0\cdot y\right) &= -\frac{\partial y}{\partial t};\\ \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} &= a^2\cdot\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+2g_0\cdot\frac{\partial y}{\partial x}\right)+a^2\cdot g_0^2\cdot y,\\ \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} &= \frac{1}{a^2}\cdot\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}+2\frac{g_0}{a}\cdot\frac{\partial y}{\partial t}+g_0^2\cdot y. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Dadurch ergeben sich aus unserer partiellen Differentialgleichung (1) die beiden gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$(\lambda_1-\lambda_2 a^2)\cdot\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}-2a^2 g_0\lambda_2\cdot\frac{\partial y}{\partial x}-a^2 g_0^2\cdot\lambda_2\cdot y=0,$$

$$(\lambda_1-\lambda_2\cdot a^2)\cdot\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}+2a g_0\lambda_1\cdot\frac{\partial y}{\partial t}+a^2 g_0^2\cdot\lambda_1\cdot y=0,$$

die wieder nach bekannten Methoden integriert werden können.

Interessanter als in dem vorstehend behandelten Falle der einfachen Differentialgleichung der schwingenden Saite gestaltet sich schon die Anwendung unserer Methode auf die Telegraphengleichung:

$$\alpha\cdot\frac{\partial^2 i}{\partial t^2}+\beta\cdot\frac{\partial i}{\partial t}-\frac{\partial^2 i}{\partial x^2}=0;\qquad \alpha=C.L=\frac{\varepsilon\cdot\mu}{a^2};\qquad \beta=C.R. \tag{11}$$

Es sei zunächst wieder die Absorption des Stromes (i) bei der Fortpflanzung Null, also

$$\left.\begin{aligned} di=\frac{\partial i}{\partial x}\cdot dx+\frac{\partial i}{\partial t}\cdot dt=0,\quad a\cdot\frac{\partial i}{\partial x}&=-\frac{\partial i}{\partial t},\\ a^2\cdot\frac{\partial^2 i}{\partial x^2}&=\frac{\partial^2 i}{\partial t^2}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Hier tritt die bekannte Form der einfachen partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung, wie wir sie oben für die schwingende Saite hatten, gleichfalls auf. Diese einfache Beziehung gilt also ganz allgemein für jeden Ausbreitungsvorgang irgend eines Prozesses mit konstanter Fortpflanzungsgeschwindigkeit und ohne Absorption. Dabei ist es völlig gleichgültig, wie kompliziert im übrigen der Prozeß verläuft und dementsprechend seine Differentialgleichung gestaltet sein mag. Aus Gleichung (11) ergeben sich jetzt die beiden nachstehenden Differentialgleichungen in x und t getrennt:

$$\left(\alpha-\frac{1}{a^2}\right)\cdot\frac{\partial^2 i}{\partial t^2}+\beta\cdot\frac{\partial i}{\partial t}=0,\qquad (\alpha.a^2-1)\frac{\partial^2 i}{\partial x^2}-\beta.a\cdot\frac{\partial i}{\partial x}=0, \tag{13}$$

worin $\alpha - \frac{1}{a^2} = C.L.\left(1 - \frac{1}{\varepsilon . \mu}\right) = \gamma$ ist. Im Vakuum verschwindet bekanntlich der Faktor $\gamma = \frac{\varepsilon \mu - 1}{a^2}$. Daher muß dort $\beta = 0$ sein, wofern nicht

$$\frac{\partial i}{\partial t}, \frac{\partial i}{\partial x} = 0$$

ist.

Wenn jedoch Absorption des Stromes (i) bei der Ausbreitung im Trägermedium vorhanden ist, die wieder dem einfachen Gesetze

$$di = -g_0 . i . dx$$

genügen möge, so ergeben sich an Stelle der Gleichung (13) die Beziehungen:

$$\left(\alpha - \frac{1}{a^2}\right) . \frac{\partial^2 i}{\partial t^2} + \left(\beta - 2\frac{g_0}{a}\right) . \frac{\partial i}{\partial t} - \frac{g_0^2}{a^2} . i = 0,$$

$$(\alpha a^2 - 1) . \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} + (2\alpha g_0 - \beta) a . \frac{\partial i}{\partial x} + g_0 (\alpha . a . g_0 - \beta) . i = 0.$$

Auch diese Differentialgleichungen lassen sich als gewöhnliche Differentialgleichungen leicht nach bekannten Methoden integrieren.

Die sich hier überall nach unserer Methode notwendig ergebende Aufspaltung der ursprünglichen partiellen Differentialgleichung in zwei Differentialgleichungen, die von den beiden Variablen x und t nur noch getrennt abhängen, rechtfertigt und begründet somit die bekannte Methode des Lösungsansatzes der abhängigen Variablen als ein Produkt aus zwei Funktionen, die von den unabhängigen Variablen nur getrennt abhängig sind.

Handelt es sich jedoch um mehrdimensionale Vorgänge, so ist im allgemeinsten Falle jede Zustandsgröße Funktion von vier Variablen (x, y, z, t). Die betrachtete Zustandsgröße sei allgemein mit $\mathfrak{A}$ bezeichnet. Ist das Trägermedium hinsichtlich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und der Absorptionseigenschaften isotrop, so kann man durch Einführung von Polarkoordinaten die Zahl der unabhängigen Variablen auf zwei (r, t) reduzieren, wo r den Rediusvektor bezeichnet. Das vollständige Differential unserer Zustandsgröße genügt dann der Beziehung:

$$d\mathfrak{A} = \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial r} \cdot dr + \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} \cdot dt.$$

Es ändert sich daher hier nichts in den Betrachtungen gegenüber dem eindimensionalen Vorgang. Das totale Differential ($d\mathfrak{A}$) muß wiederum durch die konstante und von r unabhängige Fortpflanzungsgeschwindig-

keit $a = \frac{dr}{dt}$ und die in allen Richtungen konstante Absorptionseigenschaft des Trägermediums bestimmt werden.

Ist jedoch letzteres anisotrop, so müssen Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Absorptionseigenschaften als Funktion der Richtung bekannt sein. Indem man dann die Zustandsgröße in ihre drei Komponenten zerlegt und für jede Komponente gesondert die partiellen Differentialgleichungen ansetzt, gelingt es auch hier, letztere auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen mit nur einer unabhängigen Variablen zu reduzieren. Allgemein würde jetzt das totale Differential der drei Komponenten $\mathfrak{A}_x$, $\mathfrak{A}_y$, $\mathfrak{A}_z$ unserer Zustandsgröße gegeben sein durch die Gleichung:

$$d\mathfrak{A}_x = \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial x} dx + \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial y} dy + \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial z} dz + \frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial t} \cdot dt$$

und zwei entsprechende Gleichungen für $\mathfrak{A}_y$ und $\mathfrak{A}_z$, worin jetzt

$$\frac{dx}{dt} = a_x, \quad \frac{dy}{dt} = a_y, \quad \frac{dz}{dt} = a_z$$

die drei Komponenten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit sind. Wenn also die Absorptionsgröße des Mediums und damit $d\mathfrak{A}_x$, $d\mathfrak{A}_y$ und $d\mathfrak{A}_z$ in allen Richtungen bekannt sind, so können aus diesen Gleichungen die partiellen Ableitungen nach x, y, z durch diejenigen nach t ausgedrückt werden.

Ihre eigentliche Bedeutung gewinnen die behandelten Probleme naturgemäß erst dann, wenn die den physikalischen Vorgang erregenden Ursachen genau festgelegt sind und somit an Stelle der homogenen Gleichungen die inhomogenen für erzwungene Prozesse treten. Die vorstehenden einfachen Beispiele mögen jedoch zur Erläuterung des Prinzipiellen genügen. Es ist ohne weiteres klar, welche weitreichende Bedeutung diese einfache Methode für die ganze theoretische Physik besitzt.

Durchgang langsamer Elektronen durch Edelgase.

Von **Franz v. Körösy** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. August 1928.)

„Wirkungsquerschnitt" der Gase. — Durchgang eines Elektrons durch Edelgase, wenn seine Geschwindigkeit klein, ähnlich, oder groß ist im Verhältnis zu der der äußeren Trabantelektronen. — Gleichheit des Stoß- und Wirkungsquerschnittes bei langsamen Elektronen. — Lage des Maximums der Ramsauerschen Kurven. — „Durchlässigkeit", oder wahre Größe der Moleküle gegenüber langsamen Elektronen. — Verbindungen. — Ältere Erklärungsversuche. — Zusammenfassung.

Wie aus den Versuchen von C. Ramsauer* und seinen Schülern zuerst bekannt wurde, zeigen die Edelgase ein merkwürdiges Verhalten gegenüber Elektronen. Den schnellsten Kathodenstrahlen gegenüber sind sie leicht durchlässig; werden die Strahlen langsamer, so wird ihr Durchgang allmählich erschwert. Aber, und das ist das Merkwürdige, im Gebiet zwischen 25 und 4 Volt steigt der Widerstand der Gase plötzlich stark an, um nach einem Maximum wieder steil abzufallen.

Wir wollen zuerst kurz auf die Definition der zu diskutierenden Größen eingehen. Der Absorptionskoeffizient der Gase gegenüber Elektronen stellt nach der kinetischen Gastheorie bekanntlich die Summe der Querschnitte aller Moleküle dar, die bei der gegebenen Versuchsanordnung in der Raumeinheit vorhanden waren. Es ist daher üblich geworden, die Durchlässigkeit der Gase in diesem sogenannten Wirkungsquerschnitt anzugeben, wobei man die Querschnittssumme der Moleküle zu verstehen hat, die bei 1 mm Druck in 1 cm^3 des Gases vorhanden sind. Der merkwürdige Gang des Wirkungsquerschnitts mit der Geschwindigkeit der Elektronen ist noch unerklärt; auf zwei Erklärungsversuche sei zum Schluß dieser Arbeit kurz eingegangen. Hier aber soll gezeigt werden, daß man die Erscheinungen an Hand recht einfacher Annahmen, qualitativ und auch der Größenordnung nach richtig auslegen kann. In dem Maße, wie sich unsere Kenntnisse des Atombaues genauer gestalten werden, werden wir die hier eingeführte recht rohe Annahme verfeinern können und so zu einer quantitativ strengeren Prüfung der Theorie gelangen.

Nehmen wir an, daß ein Elektron in einen Gasraum hineingeschossen wird. Die Geschwindigkeit des Elektrons sei zunächst so groß, daß die

* C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **45**, 1000, 1914; **64**, 513, 1921; **66**, 546, 1921; **72**, 345, 1923; **83**, 1133, 1927; Phys. ZS. **21**, 576, 1920; **22**, 613, 1921; Jahrb. d. Radioakt. **19**, 345, 1923. E. Brüche, Ann. d. Phys. **81**, 537, 1927; **82**, 935, 1927; **83**, 1133, 1927; **84**, 279, 1927; Naturw. **15**, 408, 1927. R. B. Brode, Phys. Rev. **23**, 664, 1924; **25**, 636, 1925; Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 397, 1925.

Wärmebewegung der Moleküle daneben verschwindend klein wird, andererseits aber noch wesentlich kleiner als die Geschwindigkeit der Trabantenelektronen, die in der äußersten Schale der Gasmoleküle kreisen. Dem langsamen Elektron erscheint nun das Gasmolekül, als ob es außen aus einer gleichmäßigen Schicht negativer Elektrizität bestände, die innen durch genau die gleiche Menge positiver Ladung neutralisiert ist. Es ist klar, daß so ein Gebilde, das im Idealfalle zu einem Kugelkondensator wird, nach außen keine elektrische Wirkung ausüben kann. Das sehr langsame Elektron wird also das Gasmolekül von weitem gar nicht wahrnehmen, es kann sich ihm ganz dicht annähern, und wird nur dann abgelenkt, wenn es sozusagen direkt an die äußere Elektronenschale anstößt. In größter Nähe hört nämlich die vorgetäuschte Symmetrie auf, und das Kraftfeld ist nun stark genug, um das fremde Elektron zu beeinflussen. Für ganz langsame Elektronen ist also das Molekül so groß wie die Einhüllung der äußeren Elektronenschale. Offenbar ist diese Größe nicht gleich der sogenannten gaskinetischen Molekülgröße; denn dort beeinflussen sich die gleich schnellen äußeren Elektronen zweier Moleküle.

Verfolgen wir nun, wie sich die Lage ändert, wenn das in das Gas hineingeschossene Elektron mit größerer Geschwindigkeit fortschreitet. Die Trabanten bewegen sich dann nicht mehr so viel rascher als das Elektron; die Symmetrie des Kugelkondensators wird allmählich durchbrochen, und das Kraftfeld des Moleküls greift über ihre umhüllende Oberfläche hinaus. Mit anderen Worten: die Wirkungssphäre und damit der Wirkungsquerschnitt wächst.

Hat aber das fremde Elektron eine Geschwindigkeit, die viel größer ist als diejenigen der Trabanten, so haben wir wieder ein neues Bild. Während der kurzen Zeit, die das Elektron in der Nähe eines gewissen Moleküls verbringt, bewegt sich das Elektronensystem dieses Moleküls nur wenig. Das Elektron sieht nur eine Momentaufnahme des Moleküls, es ist ihm zu einem beinahe stehenden System von Ladungen entartet. So hat natürlich auch die Molekülgrenze ihren Sinn verloren, das Molekül und die einzelnen Atome sind durchlässig geworden. Je schneller nun das fremde Elektron durch das Atom durchschießt, um so weniger wird es durch das statische Feld des Kernes und seiner Elektronen abgelenkt. Die letzten Überlegungen sind ja alt; durch diese hat man sich den verhältnismäßig leichten Durchgang der schnellen Elektronen und der α-Teilchen durch Materie erklärt; und gerade dadurch ist unsere heutige Auffassung über den Atombau zustande gekommen.

Wir haben also die Durchlässigkeit der Atome und der Moleküle gegenüber Elektronen von verschiedener Geschwindigkeit verfolgt: Es zeigte sich, daß ganz langsame Elektronen (wenn sie nur wesentlich schneller sind als die Geschwindigkeit der Wärmebewegung) ganz dicht neben der äußersten Elektronenschale vorbeigehen können und nur dann aus dem Strahlenbündel ausgeschieden werden, wenn sie auf diese Schale auftreffen. Hier können wir gleich einen experimentellen Beweis anführen. Als Lenards Schüler, C. Ramsauer und H. F. Mayer*, den Gang des gesamten Wirkungsquerschnitts und des Stoßquerschnitts** mit variabler Elektronengeschwindigkeit untersuchten, fanden sie, daß bei Elektronen von ungefähr 25 Volt Geschwindigkeit und abwärts diese beiden Größen denselben Wert haben. Ein Elektron geht entweder ungestört weiter oder wird elastisch an den Molekülen reflektiert. Dies Verhalten der beiden Querschnitte, das bei höheren Geschwindigkeiten keineswegs bestehen bleibt, wurde von der hier entwickelten Theorie gerade für langsame Elektronen gefordert.

Weiterhin folgt aus der Theorie, daß der Wirkungsquerschnitt wächst, wenn die Geschwindigkeit der langsamen fremden Elektronen erhöht wird, daß er aber nach Überschreiten einer kritischen Geschwindigkeit wieder abnimmt. Von hier an gehen schnelle Elektronen leichter durch die Gase als langsame; wir sind in dem Gebiet angelangt, das sowohl experimentell als auch theoretisch am längsten befriedigend bearbeitet und erklärt wurde. Qualitativ wäre hierdurch die Form der Ramsauerschen Kurven, insbesondere das Auftreten eines Maximums erklärt.

Es ist nicht möglich, ohne weitere Zusatzhypothesen anzugeben, bei welcher Elektronengeschwindigkeit das Maximum liegen muß, also bei welcher das Elektron und das Molekül die stärkste Wirkung aufeinander ausüben. Es wird aber durch das bisher Gesagte schon nahegelegt, daß die Geschwindigkeit der äußeren Elektronen dabei ausschlaggebend sein dürfte. Machen wir noch die spezielle Annahme, daß der günstigste Fall (maximale Ablenkung) dann eintritt, wenn das fremde Elektron dieselbe Zeit braucht, um neben oder durch das Molekül vorbeizufliegen (Fig. 1 von *A* nach *B*), als ein Trabant der äußersten

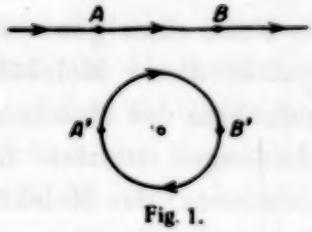


Fig. 1.

* C. Ramsauer, l. c.; H. F. Mayer, Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921.

** Nach Lenards Definition bewirkt der Wirkungsquerschnitt eine Änderung von Richtung und Größe der Elektronengeschwindigkeit, der Stoßquerschnitt nur eine Änderung der Richtung.

Schale braucht, um auf seiner Bahnkurve von A' nach B' zu gelangen. Dann müßte die durch $\pi/2$ dividierte Geschwindigkeit der Trabanten gleich sein der experimentell festgestellten Geschwindigkeit der fremden Elektronen beim Maximum des Wirkungsquerschnitts.

Nun ist es ja heute noch sehr schwer, die Geschwindigkeit der Trabanten zu berechnen. Hier sei es nur auf ganz vereinfachte Weise versucht, wodurch natürlich von vornherein keine genaue Übereinstimmung zu erwarten ist. Wir machen die Annahme, daß die äußersten Elektronen der Edelgase (bei Helium 2, bei den anderen 8) sich auf Kreisbahnen um den Atomrumpf bewegen. Als effektive Kernladung nehmen wir die wirkliche Kernladung an, vermindert um die Ladung aller inneren Schalen und um die abstoßende Wirkung der übrigen Elektronen in der äußersten Schale. Dabei nehmen wir beim Helium an, daß der Kern und die beiden Trabanten auf einer Geraden liegen; bei den schweren Edelgasen, daß sich die 8 Elektronen in den Ecken eines Würfels befinden. Aus der effektiven Kernladung berechnen wir nun nach der Bohrschen Formel die Geschwindigkeit:

$$v = \frac{2\pi e^2 z}{n h},$$

wo e das elektrische Elementarquantum, z die effektive Kernladungszahl, n die Hauptquantenzahl und h das elementare Wirkungsquantum bedeuten. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Vergleich der Projektion der berechneten Trabantengeschwindigkeit (v/π) mit der Geschwindigkeit beim Maximum der Ramsauerschen Kurven (v').

Edelgas:	He	Ne	Ar	Kr	X
n	1	2	3	4	5
z	1,75	5,5	5,5	5,5	5,5
v	$3{,}8 \cdot 10^8$	$6{,}0 \cdot 10^8$	$4{,}0 \cdot 10^8$	$3{,}0 \cdot 10^8$	$2{,}4 \cdot 10^8$
$2v/\pi$	$2{,}4 \cdot 10^8$	$3{,}8 \cdot 10^8$	$2{,}6 \cdot 10^8$	$2{,}0 \cdot 10^8$	$1{,}6 \cdot 10^8$
v'	$1{,}1 \cdot 10^8$	$3{,}0 \cdot 10^8$	$2{,}2 \cdot 10^8$	$2{,}0 \cdot 10^8$	$1{,}5 \cdot 10^8$

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß sich die kritischen Geschwindigkeitswerte (v') von Edelgas zu Edelgas in derselben Richtung verändern wie die berechneten Geschwindigkeiten der Trabanten (v) und deren Projektionen in die Bewegungsrichtung ($2v/\pi$). Insbesondere ist die Erhöhung der kritischen Geschwindigkeit zwischen He und Ne und der stetige Abfall zu den schweren Edelgasen hin gut wiedergegeben.

Die Größenordnung der v'- und $2v/\pi$-Werte stimmen auch überein; merkwürdig ist die große Abweichung bei Helium.

Eine weitere Prüfung der Theorie bietet sich bei den kleinsten Geschwindigkeiten. Hier hat sich merkwürdigerweise der Ausdruck in die Literatur eingebürgert, daß die Edelgasatome für sehr langsame Elektronen wieder durchlässig werden. Es wurde nämlich der gefundene Wirkungsquerschnitt immer mit der aus der kinetischen Gastheorie berechneten Wirkungssphäre verglichen, und man fand, daß ersterer wesentlich (bis zu $^1/_7$) kleiner sein kann. Nach dem früher Gesagten ist es klar, daß ein Vergleich mit dem gaskinetischen Querschnitt sehr wenig besagt. Wir müssen vielmehr den kleinsten gefundenen Querschnitt mit dem aus der Theorie des Atombaues berechneten vergleichen; ist unsere Annahme richtig, so darf nun dieser wirklich nicht durch die experimentellen Werte unterschritten werden.

Den Vergleich auszuführen ist allerdings recht schwierig. Einerseits wiederholt sich alles über die Ungenauigkeit der Atommodelle Gesagte auch hier. Wir verwenden ebenfalls die Formel von Bohr für die Wasserstoffkreisbahnen:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m z},$$

wo r den Radius des Atoms, m die Masse des Elektrons bedeutet, und für n und z dieselben Zahlenwerte angenommen werden wie oben. Die experimentellen Werte sind gerade bei den kleinsten Geschwindigkeiten sehr unsicher. Leider sind sie in keiner Veröffentlichung mit den Zahlenwerten angegeben, sondern mußten aus den Kurven abgeschätzt werden. Der unterste Teil dieser Kurven ist als Zeichen der Unsicherheit punktiert angegeben. Auf eine Anfrage hat aber Herr Prof. Ramsauer in liebenswürdigster Weise angegeben, daß alle Punkte der Kurven, auch die an den punktierten Stellen, mit höchstens etwa $\pm$ 50 % Ungenauigkeit behaftet sind. Neuere Messungen von E. Brüche* und Mitarbeitern sind aber nur bis 1 Volt ausgeführt worden (die Ramsauerschen gehen etwas niedriger), so daß vielleicht doch 1 Volt als die unterste zuverlässige Grenze anzusehen ist. In Tabelle 2 sind nun die berechneten Werte der Atomradien r mit den kleinsten verglichen, die nach der Ramsauerschen Methode gefunden wurden (r_1). In der letzten Reihe sind schließlich die Radien (r') aufgeführt, die sich aus den Messungen bei 1 Volt ergeben.

* E. Brüche, l. c.

Tabelle 2.
Vergleich des kleinsten gefundenen Atomradius (r_1 und r') mit dem modellmäßig berechneten (r).

Edelgase:	He	Ne	Ar	Kr	X
r = berechnet	$3{,}0 \cdot 10^{-9}$	$3{,}8 \cdot 10^{-9}$	$8{,}6 \cdot 10^{-9}$	$15{,}3 \cdot 10^{-9}$	$22{,}9 \cdot 10^{-9}$
r_1 = kleinster Radius nach Ramsauer	$12{,}1 \cdot 10^{-9}$	$6{,}4 \cdot 10^{-9}$	$4{,}7 \cdot 10^{-9}$	$5{,}1 \cdot 10^{-9}$	$5{,}3 \cdot 10^{-9}$
r' = Radius bei 1 Volt nach Ramsauer u. Brüche	$12{,}1 \cdot 10^{-9}$	$6{,}4 \cdot 10^{-9}$	$6{,}7 \cdot 10^{-9}$	$7{,}1 \cdot 10^{-9}$	$9{,}6 \cdot 10^{-9}$

Die durch M. Rusch* ausgeführten Versuche sind sehr interessant, da sie unter allen bisher angestellten Messungen die kleinsten Wirkungsquerschnitte zeigen, und da bei der kleinsten Elektronengeschwindigkeit der Wirkungsquerschnitt wieder ansteigt. Vergleicht man aber beide Methoden, so findet man, daß bei dieser viel weniger direkten Methode die Fehlerquellen vermutlich einen größeren Einfluß haben, weshalb in dieser Arbeit nur auf solche Werte eingegangen wird, die nach der Ramsauerschen Methode ausgeführt wurden.

Wir sehen, daß beim Ar r mit r' noch innerhalb der Fehlergrenze zusammenfällt. Vom Krypton angefangen, wird sogar r' kleiner, als die Theorie es erlaubt. Ob diese Unstimmigkeit darauf beruht, daß die hier aufgestellte Erklärung falsch ist, oder darauf, daß die Berechnung der Radien aus den Bohrschen Kreisbahnen zu ungenau ist, kann einstweilen nicht entschieden werden. Daß die letztgenannte Ungenauigkeit einen großen Einfluß haben muß, besonders bei Kr und X, ist ganz sicher.

Es wurde der Versuch gemacht, die Atomkonstanten v und r in zweiter Näherung folgendermaßen zu berechnen: Die zur Ionisierung des Edelgases nötige Energie wurde aus den Elektronenstoßversuchen von G. Hertz** entnommen, und daraus die Geschwindigkeit und der Abstand des Aphels für die am meisten gestreckten Ellipsenbahnen berechnet, die nach den einfachen Quantenansätzen noch zulässig sind. Die Rechnung führte zu größeren Radien, als sie molekularkinetisch gefunden wurden, so daß sie als vollkommen unbrauchbar hier nicht wiedergegeben werden sollen. In genauer Rechnung müßte der Einfluß der Tauchbahnen irgendwie besser berücksichtigt werden.

Es ist von größtem Interesse, wie weitere Versuche im Gebiete von 0,001 bis 1 Volt den Gang des Wirkungsquerschnitts bestimmen werden. Es wäre nach der hier entwickelten Auffassung zu erwarten, daß er beim

* M. Rusch, Phys. ZS. **26**, 748, 1925.

** J. Franck und P. Jordan, Anregung der Quantensprünge durch Stöße. S. 162. Berlin, Springer, 1926.

He und auch beim Ne noch wesentlich sinken wird, um sich dann asymptotisch den errechneten Werten zu nähern. Bei den schweren Edelgasen dürfte aber dieses Gebiet, wo der Wirkungsquerschnitt nicht weiter abfällt, sondern asymptotisch ebenfalls hozizontal wird, schon erreicht sein.

E. Brüche* hat die Wirkungsquerschnitte verschiedener gasförmiger Verbindungen untersucht und fand, daß alle Verbindungen, die chemisch und nach der Kosselschen Vorstellung eine Edelgasschale haben (HCl, CH_4 usw.), eine Wirkungsquerschnittskurve zeigen, die denen der Edelgase weitgehend ähnlich sieht. Er macht darauf aufmerksam, daß es sich eben um die Ähnlichkeit der äußeren Elektronenkonfiguration handelt. Bei komplizierteren Molekülen (z. B. CO_2) findet er eine Kurve mit zwei Maxima, was vielleicht damit zu erklären wäre, daß das Molekül an verschiedenen Stellen seiner Begrenzung verschieden schnelle äußere Elektronen hat; jeder Gruppe von solchen Elektronen entspräche somit ein Maximum in der Kurve. Bei Verbindungen wie CO, N_2, O_2 fallen vielleicht die beiden Maxima so nahe, daß sie zu dem beobachteten flachen Maximum verschmelzen. Ähnlich wäre das flache Maximum beim Ne zu erklären, wo die 2_2- und 2_1-Elektronen wohl wesentlich verschiedene Geschwindigkeiten haben.

Die absolute Höhe der Maxima ist einer genauen Erklärung noch nicht zugänglich. Sie wird voraussichtlich einerseits durch die wirkliche Größe der Atome, andererseits durch ihre größere oder kleinere elektrische Geschlossenheit erklärt. So hat das weniger geschlossene He z. B. ein höheres Maximum als das Ne.

Die hier diskutierten Erscheinungen wurden zuerst von F. Hund** quantentheoretisch gedeutet. Er betrachtet ein langsam neben dem Kern vorbeifliegendes Elektron und schließt, daß es mehr Energie ausstrahlen müßte, falls es sich nach den klassischen Gesetzen bewegte, als seine Energie beträgt. Da das Elektron nicht in den Kern hineinfällt, schließt Hund darauf, daß es auf seinen „stationären" Bahnen ungehindert, geradlinig, weitergehen muß. Wir sahen aber, daß es sich überhaupt nicht um die Wirkung des Kerns, sondern nur um die der äußersten Elektronen handelt, die den Zutritt zum Kern verschließen. Die Wirkung zweier abstoßender Ladungen ist aber immer derart, daß die ausgestrahlte Energie aus der kinetischen + potentiellen Energie gedeckt werden kann. Es liegt also gar kein Grund vor, die aperiodische Bewegung des fremden

* E. Brüche, l. c.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **13**, 241, 1923.

Elektrons zu quanteln, solange es sich nur um seine Wechselwirkung mit der äußersten Schale handelt.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit ist von W. Elsasser* angedeutet worden. Er wies darauf hin, daß die mit den langsamen Elektronen verbundenen Materiewellen an Atomen ähnlich gestreut werden, wie Licht von derselben Wellenlänge an Kugeln gestreut würde, die die Größenordnung der Atome haben. Elsasser meint, daß dieser Zusammenhang nur qualitativer Art sei; in seiner Veröffentlichung sind auch keine Rechnungen mitgeteilt. Trotzdem besteht vielleicht kein wesentlicher Unterschied zwischen seiner und der hier entwickelten Auffassung. Es ist ja schließlich dasselbe, wenn man sagt, daß sich Elektronen von ähnlicher Geschwindigkeit oder Wellen ähnlicher Wellenlänge am meisten beeinflussen. Allerdings ist es noch nicht klar, wie sich die einfache elektrostatische Betrachtungsweise in die Sprache der Wellenmechanik übersetzen wird.

Zusammenfassung.

1. Zur Erklärung der Ramsauerschen Wirkungsquerschnittskurve wird angenommen:

a) daß Elektronen, deren Geschwindigkeit — mit der der Trabantenelektronen verglichen — klein ist, von den Molekülen nur dann beeinflußt werden, wenn sie auf die äußere Elektronenschale derselben direkt auftreffen; sonst erscheint ihnen nämlich das Molekül als elektrisch ungeladen, weil der Kern mit einer gleichmäßigen Schicht negativer Elektrizität umgeben erscheint;

b) daß Elektronen mit ähnlicher Geschwindigkeit wie die der Trabanten wegen der scheinbar wachsenden Ungeschlossenheit der Moleküle stärker abgelenkt werden;

c) daß wesentlich schnellere Elektronen als die unter b) angeführten das Atom frei durchdringen können, und ihrer Trägheit zufolge um so weniger abgelenkt werden, je schneller sie sind.

2. Die Annahmen werden durch folgende Tatsachen experimentell gestützt:

a) Bei langsamen Elektronen fällt die Größe von Stoß- und Wirkungsquerschnitt zusammen, wie es die Theorie verlangt.

b) Das Maximum des Wirkungsquerschnitts liegt in derselben Größenordnung der Geschwindigkeit wie die Geschwindigkeit der Tra-

* W. Elsasser, Naturw. **13**, 711, 1925.

bantenelektronen und zeigt denselben Gang mit der Ordnungszahl der Edelgase.

c) Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Edelgase auch für langsame Elektronen nicht durchlässig werden, sondern daß ihr Wirkungsquerschnitt sich asymptotisch dem aus der Theorie des Atombaues berechneten nähert; die Größenordnung ist auch hier richtig.

d) Das Verhalten gasförmiger Verbindungen wird durch die hier entwickelte Auffassung plausibel erklärt.

3. Die Theorien von F. Hund und W. Elsasser werden kurz diskutiert.

Anmerkung während der Korrektur. Es ist mir leider erst jetzt bekannt geworden, daß der Ramsauereffekt außer den im Texte angeführten Arbeiten noch von H. Faxén und J. Holtsmark* wellenmechanisch behandelt wurde. Die Rechnungen beziehen sich auf den unter 1 Volt, also vor dem Maximum liegenden Teil der Kurven. Die Verfasser berechnen, wie langwellige Elektronenwellen von zentralsymmetrischen Gasmolekülen gebeugt werden. Das Atomfeld berechnen sie in erster Näherung aus Modellen. Ihre Resultate stimmen für Argon qualitativ gut, für Neon weniger gut mit den Messungen von Rusch überein. Es sei jedoch betont, daß die Angabe Holtsmarks**, wonach die unter 1 Volt liegenden Messungen von Rusch durch Brüche bestätigt wurden, auf einem Irrtum beruht. In der zitierten Arbeit*** gibt Brüche ausschließlich solche Resultate an, die bei 1 Volt anfangend, über 1 Volt liegen.

---

* H. Faxén und J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 325, 1927.
** J. Holtsmark, ebenda **48**, 231, 1928.
*** Ann. d. Phys. **84**, 279, 1927.

Zur visuellen Leistung von Fernrohren.

Von **A. Kühl** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Juli 1928.)

1. Aus Löhles Fernrohrbeobachtung des Schwellenreizes weißer Kreisscheiben wird die angenäherte funktionelle Verknüpfung der bekannten Sätze von Riccò und Piper abgeleitet. 2. Löhles Fernrohrbeobachtungen der Sehschärfe werden auf freiäugige Sehschärfe zurückgeführt und liefern im Vergleich zu Beobachtungen von König Anhaltspunkte für die Existenz allgemeiner Konstanten in der als Funktion der Beleuchtungsstärke angesetzten Sehschärfe.

Zu diesem Thema hat Herr Löhle* einen zum Teil wertvollen Beobachtungsbeitrag geliefert, dessen rechnerische Auswertung ihn in einen (scheinbaren) Gegensatz zu meinen theoretischen Ableitungen** führt. Leider hat Herr Löhle versäumt, den Gründen dieser Unstimmigkeiten nachzugehen, wie er es merkwürdigerweise auch übersehen hat, die eingehende Benutzung meiner früheren Arbeiten und derer Ergebnisse überhaupt zu erwähnen.

In Ermangelung eines besseren Weges habe ich (l. c.) nämlich die visuelle Fernrohrleistung als die durch das Fernrohr vermittelte Sehschärfe definiert und sie als Funktion der Fernrohrkonstanten (Objektivdurchmesser, Vergrößerung und Lichtdurchlässigkeit) sowie der Beleuchtungsstärke dargestellt. Die Möglichkeit hierzu beruht zum Teil auf der gesetzmäßigen Empfindlichkeitsänderung der Netzhaut bei abnehmender Beleuchtung nach den sogenannten Riccòschen und Piperschen Sätzen, deren erster besagt, daß die (subjektive) Helligkeit schwach beleuchteter Flächen bis zu einem scheinbaren Durchmesser von $0{,}35^0$ mit dem Logarithmus des auf die Netzhaut gelangenden Gesamtlichtstromes wächst, deren zweiter besagt, daß die (subjektive) Helligkeit schwach beleuchteter größerer Flächen von scheinbaren Durchmessern zwischen 1^0 und 10^0 mit dem halben Logarithmus des Gesamtlichtstromes wächst.

I. Eine reine Auswirkung des Riccòschen Satzes ist die Sichtbarkeitsgrenze von Sternen im Fernrohr, wie ich bereits 1918*** nachwies, und wie neuerdings Herr Löhle durch seine Tabelle 2 mit Hilfe der

---

* F. Löhle, Vergrößerung und Nachtsicht, ZS. f. Phys. **48**, 80, 1928.

** A. Kühl, Die visuelle Leistung von Fernrohren, ZS. f. Instrkde. **47**, 75—86, 1927.

*** Derselbe, Das Fernrohr und die scheinbare Helligkeit der Sterne, Sirius 1918, Heft 6—9.

von mir gegebenen Formel (ohne die Priorität zu erwähnen) bestätigt. Wenig bekannt ist dagegen bisher über den funktionellen Übergang aus dem Gebiet des Riccòschen Satzes in das des Piperschen Satzes, weil die vorliegenden Beobachtungsreihen* keine vergleichbaren Angaben über die Beleuchtungsstärke enthalten. Diese Lücke füllt erfreulicherweise Herr Löhle durch die in Tabelle 1 enthaltenen Beobachtungen, wie sogleich gezeigt werden soll. Herr Löhle beobachtete mit einem Fernrohr variabler Vergrößerung (also konstantem wirksamen Objektivdurchmesser) die Schwellenreize kleiner weißer Kreisscheiben und gibt die Beobachtungsergebnisse in der Form $\frac{B_{1i}}{B_{\Gamma i}}$, worin B_{1i} die zur Schwellenbeobachtung des Objektes Nr. i bei der Vergrößerung 1 nötige Beleuchtungsstärke und $B_{\Gamma i}$ die bei der Vergrößerung Γ nötige Beleuchtungsstärke bedeuten, wie folgt:

Tabelle 1.

Reziproke Beleuchtungsstärken $\frac{B_{1i}}{B_{\Gamma i}}$ für die Sichtbarkeitsgrenze von Kreisscheiben des scheinbaren Durchmessers α bei variabler Fernrohrvergrößerung Γ (nach Löhle).

Vergrößerung Γ	Objektnummer und scheinbarer Durchmesser			
	Nr. 1 $\alpha = 0{,}05^0$	2 $0{,}10^0$	3 $0{,}20^0$	4 $0{,}40^0$
4	16,2	12,0	9,5	6,22
6	40,0	26,4	16,0	8,84
8	64,4	40,5	22,8	11,7
10	89,6	54,8	29,5	14,8
12	114	69,2	36,4	17,9
14	139	83,5	43,2	20,8
16	164	97,8	50,0	23,7
18	189	112	56,9	26,9
20	213	126	63,8	30,0

Ordnet man die Zahlen nach der scheinbaren Größe der im Fernrohr gesehenen Objekte, so ergibt sich die Übersicht in Tabelle 2.

Es ist anzunehmen, daß für $\alpha' = \text{const}$ die $B_{\alpha i}$ bis auf zufällige Beobachtungsfehler einander gleich sind. Das läßt sich prüfen durch den Vergleich der Schwellenbeleuchtung für die Vergrößerung 1, denn da die Objektgrößen in Tabelle 1 eine geometrische Reihe bilden, müßten die Schwellenbeleuchtungen für $\Gamma = 1$ zwischen je zwei benachbarten Kolumnen in konstantem Verhältnis stehen — und nach dem Riccóschen

* Helmholtz, Phys. Optik, 3. Aufl., II. Bd., Zusatz von Nagel.

Tabelle 2.

Reziproke Schwellenreize $B_{\alpha i}$ der Tabelle 1 nach gleichen Gesichtswinkeln α' geordnet.

Scheinbarer Durchmesser α'	Objektnummer				Scheinbarer Durchmesser α'	Objektnummer			
	1	2	3	4		1	2	3	4
12	16,2				108		112		
18	40,0				120		126	29,5	
24	64,4	12,0			144			36,4	8,84
30	89,6				168			43,2	
36	114	26,4			192			50,0	11,7
42	139				216			56,9	
48	164	40,5	9,5		240			63,8	14,8
54	189				288				17,9
60	213	54,8			336				20,8
72		69,2	16,0		384				23,7
84		83,5			432				26,9
96		97,8	22,8	6,22	480				30,0

Satze müßte dies Verhältnis gleich 4 sein. Bildet man hiernach aus Tabelle 2 für jede Reihe $\alpha = \text{const}$ das Verhältnis

$$\frac{B_{1i}}{B_{\alpha i}} \cdot \frac{B_{\alpha j}}{B_{1j}} = \frac{B_{1i}}{B_{1j}} = z_{ij}$$

für $ij = 12; 23; 34$, so ergeben sich die Zahlen der Tabelle 3. Die Konstanz der z_{ij} ist in der Tat hinreichend erfüllt bis auf den offenbar

Tabelle 3.

Verhältnis z_{ij} der Schwellenreize der Objekte i und j bei Vergrößerung $\Gamma = 1$.

α'	ij		
	1,2	2,3	3,4
24′	(5,35)		
36	4,31		
48	4,06	4,26	
60	3,90		
72		4,32	
96		4,30	3,67
120		4,27	
144			4,12
192			4,27
240			4,37
Mittel:	4,090	4,288	4,108
		4,162	

durch einen groben Beobachtungsfehler entstellten Wert z_{12} für $\alpha' = 24'$; die Abweichung des mit Ausschluß dieses Wertes gebildeten Gesamt-

mittels 4,162 von der erwarteten Zahl 4,0 mag in geringen systematischen Abweichungen des Größenverhältnisses der aufeinanderfolgenden Objekte i von der angegebenen Zahl 2 beruhen und ist auf jeden Fall hier belanglos. Zur Beurteilung der erreichbaren Genauigkeit mag aber noch erwähnt werden, daß sich der mittlere Fehler des Mittels der z_{ij} zu $\pm 0{,}118$, der eines Einzelwertes zu $\pm 0{,}404$ ergibt. Durch Multiplikation der Kolumnen 2, 3, 4 von Tabelle 2 mit 4,162; $4{,}162^2$; $4{,}162^3$ werden die Beobachtungswerte auf die Kolumne 1 reduziert, d. h. auf die gemeinsame Form $\frac{B_{11}}{B_{\alpha i}}$ gebracht, und ergeben nach Mittelung der Horizontalreihen (unter Fortlassung nur des einen grob fehlerhaften Wertes $\frac{B_{11}}{B_{24.2}}$, der auch z_{13} für $\alpha = 24'$ stark gefälscht hat) den folgenden Zusammenhang zwischen scheinbarer Objektgröße und reziprokem Schwellenreiz.

Tabelle 4.

Scheinbarer Objektdurchmesser α' und reziproker Schwellenreiz $\frac{B_{11}}{B_\alpha}$.

α'	$\frac{B_{11}}{B_\alpha}$	R	$100\frac{(B-R)}{R}$	α'	$\frac{B_{11}}{B_\alpha}$	R	$100\frac{(B-R)}{R}$
12	16,2			108	466	456	+ 2,2
18	40,0			120	518!	514	+ 0,8
24	64,4			144	638!	627	+ 1,7
30	89,6	83,5	+ 7,3	168	749	743	+ 0,8
36	111,9!	112,2	− 0,3	192	856,5!	856	0
42	139,0	141	− 1,4	216	986	970	+ 1,6
48	165,3!	169,2	− 2,3	240	1096!	1088	+ 0,7
54	189,0	198	− 4,5	288	1290	1315	− 2,3
60	220,5!	227	− 2,9	336	1500	1542	− 2,7
72	283,0!	283	0	384	1710	1772	− 3,3
84	347	342	+ 1,5	432	1940	2000	− 3,0
92	385,3!	398	− 3,3	480	2160	2230	− 3,1

Nach früheren Beobachtungen (vgl. Anm. ***, S. 429 und *, S. 430) besteht begründete Vermutung, daß für den Schwellenreiz von Objekten des scheinbaren Durchmessers $> 36'$ der Pipersche Satz gilt:

$$\alpha \cdot B_\alpha = \text{const},$$

also

$$\alpha = c \cdot \frac{B_{11}}{B_\alpha} + b. \qquad (1)$$

Zur Bestimmung der Konstanten c und b werden mit Vorteil die in Tabelle 4 mit einem (!) versehenen Werte benutzt, weil sie Mittel aus mindestens zwei Werten aus Tabelle 2 darstellen.

Aus den so aufstellbaren Bedingungsgleichungen ergibt sich $c = 0{,}2095$ und $b = 12{,}5$ und damit nach (1) zur Darstellung der Beobachtungen

$$\frac{B_{11}}{B_\alpha} = \frac{\alpha - 12{,}5}{0{,}2095}. \tag{2}$$

Diese Werte sind in Tabelle 4 unter R (Rechnung) verzeichnet. Die Abweichungen (im Sinne: Beobachtung – Rechnung) in Prozenten des errechneten Wertes finden sich in der Spalte $\frac{B-R}{R} \cdot 100$. Man wird zugeben, daß die Darstellung der Beobachtungswerte für $\alpha \geqq 36'$ einwandfrei durch den Piperschen Satz gelingt, wenn auch eine Schwingung in den Fehlervorzeichen darauf hindeutet, daß noch eine leichte Inhomogenität der vier Beobachtungsreihen von Tabelle 1 zurückgeblieben ist.

Für die Darstellung der Schwellenreize bei kleinem Objektdurchmesser steht der Riccòsche Satz zur Verfügung:

$$\alpha^2 . B_\alpha = \text{const}$$

oder

$$\frac{\alpha^2}{c_1} = \frac{B_{11}}{B_\alpha}. \tag{3}$$

Man findet aus den Werten von Tabelle 4 für $\alpha \leqq 24'$ $c_1 = 8{,}90$ und erhält damit folgende Darstellung der Beobachtungen:

Tabelle 5.

α'	$\frac{B_{11}}{B_\alpha}$	R	$\frac{100\,(B-R)}{R}$
12	16,2	16,2	0
18	40,0	37,6	+ 2,4
24	64,4	64,7	— 0,3
30	89,6	101,0	— 11,4
36	111,9	145,7	— 33,8

Es zeigt sich also in voller Übereinstimmung mit meiner früheren Beobachtungsreihe (Anmerkung ***, S. 429), daß der Riccòsche Satz nur bis zu einem scheinbaren Objektdurchmesser $\alpha' \leqq 24'$ gilt.

Die Verbindung beider Reihen läßt sich selbstverständlich durch einen kombinierten Ansatz erreichen, dem man in einfachster Fassung folgende Form geben wird:

$$\frac{B_{11}}{B_\alpha} = A^{-\alpha} . \frac{\alpha^2}{c_2} + \frac{\alpha - b}{c}, \tag{4}$$

worin A und c_2 noch zu bestimmende Konstante sind, während b und c in Gleichung (2) bereits gegeben sind. In der Möglichkeit, die Bestimmung von A und c_2 mit den Werten $\frac{B_{11}}{B_a}$ der Tabelle 5 durchzuführen, liegt der Hauptwert der Beobachtungstabelle 1 von Löhle. Es ergibt sich:

$$A = 1{,}1925 \quad \text{und} \quad c_2 = 0{,}874$$

und somit zur vollständigen Darstellung der Beobachtungen:

$$\frac{B_{11}}{B_a} = 1{,}1925^{-\alpha} \cdot \frac{\alpha^2}{0{,}874} + \frac{\alpha - 12{,}5}{0{,}2095}. \tag{5}$$

Soweit die Mitwirkung des ersten Summanden (Riccòscher Satz) überhaupt noch fühlbar ist, folgen in Tabelle 6 die Rechenergebnisse.

Tabelle 6.

α'	$\frac{B_{11}}{B_a}$	R	$\frac{100\,(B-R)}{R}$
12	16,2	17,6	— 8
18	40,0	41,9	— 4,5
24	64,4	64,6	— 0,3
30	89,6	88,8	+ 0,9
36	111,9	114,8	— 2,5
42	139	142,2	— 2,2
60	220,5	227,1	— 2,9

Damit ist erwiesen, daß Gleichung (5) (Tabelle 6 und 4) mit einer Genauigkeit von durchschnittlich 3 % die Beobachtungen Löhles nach Tabelle 1 darstellt und als verbindende Form für die bewährten Sätze von Riccò und Piper brauchbar ist.

II. Es wäre nun von besonderem Interesse, die neu gewonnene allgemeine Form für den Zusammenhang von Schwellenreiz und scheinbarer Objektgröße nach Gleichung (5) in den Zusammenhang von Sehschärfe und Beleuchtungsstärke zu verarbeiten, den man zur Ableitung der Fernrohrsehschärfe benötigt — ebenso wie ich es früher für den Riccòschen Satz allein versucht habe —, und etwas Ähnliches mag Herrn Löhle bei seinem Beobachtungsplan vorgeschwebt haben. Man benötigt dazu offenbar lediglich einer Beobachtungsreihe über die Sehschärfe, bei in weiten Grenzen variierter Beleuchtung von demselben Beobachter, für den Gleichung (5) gilt. Auf den ersten Blick scheint es, als stelle Tabelle 3 in der Arbeit von Herrn Löhle dies Bindeglied dar. Leider aber zeigt der Text, daß sie eine unkontrollierbare Mischung aus freiäugiger und Fernrohrbeobachtung ist, und die rechnerische Bearbeitung läßt sie in drei systematisch verschiedene Abschnitte (von $S = 0{,}127$

bis 0,317; $S = 0{,}357$ bis 0,597; $S = 0{,}720$ bis 1,05) zerflattern, für deren Homogenisieruug leider die Daten fehlen und ohne eine neue Beobachtungsreihe wohl auch nachträglich nicht beschafft werden können. Die von Herrn Löhle gezeigte Darstellungsmöglichkeit durch abschnittsweise Schmiegungsparabeln ändern nichts daran und ist in bezug auf Sehschärfenwerte $S \geqq 0{,}3$ schon von König durch die umfassende Form $S = c + b \lg B$ überholt (vgl. Helmholtz, Phys. Optik). Dieselben Gründe, d. h. hauptsächlich mangelnde Kontrolle des Durchmessers der Augenpupille und die unterlassene strenge Scheidung zwischen Fernrohr und Auge allein, nehmen auch bedauerlicherweise dem in Tabelle 4 bei Löhle gegebenen Zahlenzusammenhang zwischen Sehschärfe und Diopteröffnung jede Beweiskraft.

Um ein Haar hätte dasselbe Schicksal die mühevolle Beobachtungsarbeit betroffen, welche in Löhles Tabelle 6 vereinigt ist und die Abhängigkeit der Fernrohrsehschärfe von der Beleuchtung und Vergrößerung betrifft. Dazu tritt hier ein unglücklicher Schreibfehler in der Formelableitung, infolgedessen Herr Löhle das in seinem Zahlenmaterial liegende Gesetz übersehen hat*.

Hier kann man aber aus den Beobachtungswerten nachträglich die fehlenden Daten entnehmen und das schöne Material zu einer wertvollen Bestätigung meiner früheren Ableitungen retten, wie jetzt gezeigt werden soll.

Herr Löhle hat mit demselben Fernrohr wie oben die bei verschiedener Beleuchtungsstärke und verschiedener Vergrößerung erzielbare Sehschärfe festgestellt an weißen Buchstaben auf schwarzem Grunde. Seine Ergebnisse sind als relative Sehschärfe, d. h. als die durch die Fernrohrvergrößerung Γ dividierte Sehschärfe S gegeben; die Beleuchtungsstärke B der Sehproben ist in Lux ausgedrückt.

Herr Löhle zeigt — durch den erwähnten Schreibfehler in den Formeln bewogen — daß die Ergebnisse durch eine Schmiegungsparabel $S = c\sqrt{\Gamma}$ dargestellt werden können, so lange $S \leqq 0{,}35$ ist, wobei c eine von der Beleuchtungsstärke abhängige Konstante ist. Herrn Löhle ist dabei entgangen, daß bei konsequenter Fortführung seiner Ableitung* die Konstante c der vierten Wurzel aus der Beleuchtungsstärke proportional wird — und in der Tat auch nahezu ist —, ein

---

* Die dort gegebene Ableitung muß richtig heißen: ausgehend von

$$S = c \cdot \sqrt{\frac{B p^2}{S^2 P^2}}; \qquad S = c \cdot \sqrt[4]{B \frac{p^2}{P^2}} = c \cdot \sqrt[4]{B} \cdot \sqrt{\frac{p}{P}} = \frac{S_f}{\Gamma}.$$

Umstand, der ihn auf eine prinzipielle Betrachtung über den Wert der speziellen Schmiegungsparabel hätte führen können, denn in meiner früheren Arbeit (Anmerkung **, S. 429) ergab sich: $S_{\text{rel.}} = c\sqrt[3]{B\frac{p^2}{P^3}}$ für eine Beobachtungsreihe von König.

Die Durchprüfung des Zahlenmaterials von Tabelle 7 ergibt für die senkrechten Kolumnen (B = const) einen in Anbetracht der Schwierigkeit der Beobachtung unbehaglich glatten Kurvenverlauf, der leider die Vermutung nicht unterdrücken läßt, es habe ein Ausgleich der Beobachtungen stattgefunden, der im Text nicht erwähnt ist. Für die wagerechten Reihen Γ = const fehlt glücklicherweise solche geordnete Glätte, so daß in diesen Richtungen weniger systematische Einflüsse in den Zahlen zu befürchten sind. So gut als möglich geht man dem Einfluß der Ausgleichung aus dem Wege, indem man vor der Reduktion alle Beobachtungen auf konstante Vergrößerung, etwa auf $\Gamma = 4$ bringt. Die Variation der relativen Fernrohrsehschärfe kann ja in Wirklichkeit nur von einer Variablen abhängen, von der Beleuchtungsstärke, denn die Vergrößerung spielt nur als Variable für die (von ihr abhängige) Beleuchtungsstärke des Netzhautbildes mit. Es ist also von vornherein anzunehmen, daß für alle einander gleichen Sehschärfenwerte der Tabelle 7 die Beleuchtungsstärken des Netzhautbildes untereinander gleich waren. Eine Änderung der Okularvergrößerung beeinflußt die Beleuchtungstärke des Netzhautbildes natürlich nur, soweit mit ihr eine Änderung der Eintrittspupille des Auges verbunden ist. Setzt man voraus, die natürliche Augenpupille bliebe bei der Beobachtung stets größer als die Fernrohraustrittspupille, so gilt ja $\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{P_0}{p}$, wo p und P_0 die zu Γ und Γ_0 gehörigen Fernrohraustrittspupillen und bedingungsgemäß gleichzeitig Augeneintrittspupillen sind. Die Beleuchtungsstärke des Netzhautbildes variiert dann mit $\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_0}\right)^2 = \left(\frac{P_0}{p}\right)^2$; mit anderen Worten: jeder Sehschärfenwert S (ΓB) der Tabelle 7 entspricht in Wahrheit der Beleuchtungsstärke $B' = B \cdot \left(\frac{\Gamma_0}{\Gamma}\right)^2$, wenn B als Beleuchtungsstärke der Vergrößerung Γ_0 zugeordnet wird — immer vorausgesetzt, daß die Augenpupille des Beobachters größer bleibt als die Fernrohraustrittspupille p. Die Erfüllung dieser Voraussetzung ist fraglich bei den schwachen Vergrößerungen $\Gamma = 4\frac{1}{2}$ und $\Gamma = 6$, denen bei einer Objektivöffnung von 48 mm Austrittspupillen von $p = 12$ und 8 mm zugeordnet sind,

Tabelle 7.

Relative Fernrohrsehschärfe S/Γ bei variierter Vergrößerung Γ und Beleuchtungsstärke B der Sehproben (nach Löhle).

[Die Einheit der Tabellenwerte ist 0,001.]

Γ	Beleuchtungsstärke B							
	2,78	2,04	1,56	1,23	0,93	0,71	0,45	0,34
4	992	861	758	714	680	552	474	444
6	924	806	706	678	563	460	392	368
8	788	678	598	539	475	374	340	314
10	685	596	527	430	394	340	310	290
12	598	518	424	368	332	298	266	245
14	512	450	363	330	310	272	242	231
16	444	396	326	296	283	254	230	210
18	393	350	302	290	270	245	215	202
20	351	320	285	270	250	233	202	191

Γ	Beleuchtungsstärke B							
	0,23	0,151	0,111	0,081	0,062	0,048	0,036	0,027
4	402	370	328	306	294	270	260	222
6	322	324	276	255	246	222	218	190
8	284	266	238	222	218	195	192	169
10	258	246	210	202	196	175	174	156
12	222	212	184	176	170	154	144	128
14	202	192	175	165	155	138	130	120
16	194	175	160	150	140	130	125	115
18	180	171	156	146	133	128	120	108
20	175	158	147	136	126	119	110	101

welche die Augenpupille des Beobachters bei Betrachtung der heller beleuchteten Leseproben ganz gewiß unterschreitet. Nähere Betrachtung der Beobachtungen zeigt auch, daß deswegen der in Tabelle 7 horizontal abgegrenzte Teil zunächst von der Reduktion ausgeschlossen werden muß. Ordnet man die am Kopf der Tabelle stehenden Beleuchtungsstärken B der Vergrößerung $\Gamma_0 = 4$ zu, so erhält man mit Ausnahme des ausgeschlossenen Teils für jeden Sehschärfenwert $S\,(B\,\Gamma)$ die zugehörige Beleuchtungsstärke durch die Operation $B' = B\left(\frac{4}{\Gamma}\right)^2$. Faßt man dann die Zahlenpaare bei den höheren Beleuchtungsstärken in Gruppen von 3 bis 5, bei den schwächeren Beleuchtungsstärken ($B' < 0{,}1$) in Gruppen von 8 bis 10 zu Mittelwerten zusammen, so ergibt sich Tabelle 8.

Den Einzelpaaren dieser Zusammenfassung von Löhles Beobachtungen darf eine ziemlich große Genauigkeit zugesprochen werden,

weil jedes Wertepaar auf 20 bis 40 Einzelbeobachtungen bei weit variierten Beobachtungsbedingungen beruht.

Tabelle 8.

Relative Fernrohrsehschärfe $\frac{S_f}{\Gamma}$ und Beleuchtungstärke B für $\Gamma = 4$.

B	$\frac{S_f}{\Gamma}$	R	Beob. $- R$
0,695	0,788	0,772	+ 0,016
0,504	0,682	0,693	− 0,001
0,358	0,597	0,609	+ 0,012
0,287	0,555	0,555	0
0,227	0,502	0,498	+ 0,004
0,177	0,425	0,436	− 0,011
0,135	0,385	0,380	+ 0,005
0,105	0,338	0,337	+ 0,001
0,077	0,309	0,305	+ 0,004
0,060	0,285	0,286	− 0,001
0,049	0,274	0,272	+ 0,002
0,038	0,254	0,256	− 0,002
0,028	0,236	0,237	− 0,001
0,0195	0,216	0,216	0
0,0125	0,191	0,194	− 0,003
0,0089	0,181	0,178	+ 0,003
0,0068	0,167	0,166	+ 0,001
0,0054	0,158	0,157	+ 0,001
0,0036	0,139	0,142	− 0,003
0,0019	0,117	0,121	− 0,004

Für die Tagessehschärfe ist, wie bemerkt, der lineare Zusammenhang von S und $\log B$ schon von König erwiesen und zwar bis zur Blendungsgrenze hinauf (vgl. Anmerkung **, S. 429). Es kann sich hier also nur darum handeln, die Konstanten der Geraden

$$S = a + b \log B \tag{6}$$

für Herrn Löhle als Beobachter zu bestimmen.

Aus den Wertepaaren der Tabelle 8 $S \geqq 0{,}385$, die sicher zur Tagessehschärfe zu zählen sind, folgt nach Auflösung der Bedingungsgleichungen:

$$a = 0{,}861 \qquad b = 0{,}565$$

also für die Darstellung der Beobachtungen $S \geqq 0{,}385$ der Ansatz

$$\text{(Löhle)} \quad S = 0{,}861 + 0{,}565 \log B \tag{7}$$

während sich für die Beobachtungen Königs ergab (Anmerkung **, S. 429):

$$\text{(König)} \quad S = 0{,}470 + 0{,}523 \log B \tag{8}$$

Es zeigt sich also in den Neigungskoeffizienten eine sehr bemerkenswerte (und a priori nicht zu erwartende) Übereinstimmung. Die

Konstantendifferenz ist belanglos — sie beruht teils auf verschiedener Wahl der Beleuchtungseinheit, teils auf Berechnung der Geraden für verschiedene Pupillenweiten (bei Löhle $P_0 = 12$ mm, bei König $P_0 = 5$ mm).

Die Darstellung der Beobachtungen durch Gleichung (7) ist in Tabelle 8 unter R eingetragen; während die Spalte (Beob.—R) die übrigbleibenden Fehler aufzeigt.

Für die Darstellung der Dämmerungssehschärfe ($S < 0{,}385$) bleibt zunächst der bequemste Weg die Näherung durch die Schmiegungsparabel, wie ich früher (vgl. Anmerkung **, S. 429)* eingehend begründet habe. Damals ergab sich für die Beobachtungen Königs die Dämmerungssehschärfe in der Form:

$$\text{(König)} \quad S = S_0 \left(\frac{B}{B_0}\right)^{1/3}, \tag{9}$$

weshalb sich hier der Versuch anzeigt, aus den Beobachtungen Löhles die Konstanten für die Näherung:

$$S = \alpha . B^{\beta} \tag{10}$$

zu bestimmen. Die logarithmierten linearen Bedingungsgleichungen für die Wertepaare $0{,}194 \leqq S \leqq 0{,}338$ in Tabelle 8 ergeben:

$$\alpha = 0{,}617, \qquad \beta = 0{,}265.$$

Die Abrundung $\beta = 0{,}25 = {}^1/_4$ erfordert $\alpha = 0{,}579$, so daß zur bequemen Darstellung verwendet wurde:

$$\text{(Löhle)} \quad \boldsymbol{S = 0{,}579\, B^{1/4}}, \tag{11}$$

d. h. dieselbe Form, auf die Herr Löhle bei Weiterentwicklung seines empirischen Ansatzes auch geführt worden wäre. Tabelle 8 enthält gleichfalls unter der Überschrift R die Darstellung der Beobachtungen für $S \leqq 0{,}338$. Man wird nach einem Blick auf die Spalte (Beob.—R) die Leistung der Gleichungen (7) und (11) als voll befriedigend bezeichnen können.

Die Grenze des Übergangs von dem Anwendungsbereich der Gleichung (7) in den der Gleichung (11) ist natürlich gegeben durch

$$0{,}861 + 0{,}565 \log B_g = 0{,}579\, B_g^{1/4},$$

woraus durch Näherung folgt:

$$B_g = 0{,}118 \text{ und } S_g = 0{,}338. \tag{12}$$

Die für die Reduktion bisher ausgeschlossenen Beobachtungswerte von Tabelle 7 müßten sich der Geraden nach Gleichung (7) für $\Gamma = 4$

* A. Kühl, Sehschärfe, Beleuchtungsstärke und Ricc òscher Satz, ZS. f. Ophthalm. Optik **14**, 129, 1928.

ohne weiteres, und für $\Gamma = 6$ nach entsprechender Reduktion der Beleuchtungsstärken anschließen, wenn nicht die Beobachterpupille kleiner gewesen ist als die Fernrohraustrittspupille. Man kann die ausgeschlossenen Werte also benutzen, um aus den Abweichungen, welche die aus den Sehschärfen mit Gleichung (7) errechneten Beleuchtungsstärken B_r von den am Kopf der Tabelle 7 ihnen zugeordneten Beleuchtungsstärken B_{Γ_0} aufweisen, die Beobachterpupille zu errechnen nach der Form: $\frac{B_r}{B_4} = \left(\frac{p}{12}\right)^2$, wobei bedacht werden muß, daß $\frac{dp}{p} = \frac{dS}{1{,}13}$, d. h. ein Irrtum in der Sehschärfe um 0,113, der bei den wenigen Beobachtungen mehr als wahrscheinlich ist, in p bereits 10 % Fehler ergibt. Da die mittlere Pupillenöffnung im fraglichen Bezirk etwa 8 mm beträgt, so muß

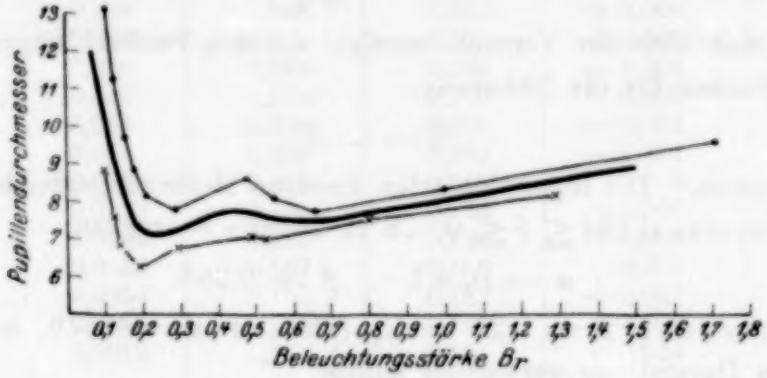


Fig. 1.

Abhängigkeit der Pupillenöffnung von der Beleuchtungsstärke bei Löhle

•—• aus den beobachteten $S_{rel.}$ für $\Gamma = 4$.

×—× " " " " " $\Gamma = 6$.

—— Mittel-Kurve.

bei der Berechnung von p eine Unsicherheit bis zu 0,8 mm in Kauf genommen werden.

Fig. 1 veranschaulicht das Ergebnis der Rechnung — man sieht sofort einen systematischen Unterschied in den Pupillendurchmessern für $\Gamma = 4$ und $\Gamma = 6$, der nicht allein durch den Hinweis auf Beobachtungsfehler gedeutet werden kann, sondern anscheinend auf verschiedene Disposition des Beobachterauges bei den beiden Meßreihen hinweist. Interessant ist aber der in beiden Reihen gleichmäßig wiederkehrende periodische Verlauf der Pupillenweite und der Anstieg bei größeren Beleuchtungsstärken. Da die Pupillenweite im allgemeinen eine Funktion der ans Auge gelangenden Gesamtlichtmenge ist, muß aus dem Kurvenverlauf geschlossen werden, daß jene periodisch wechselte. Das scheint trotz des monotonen Verlaufs der Beleuchtungsstärke durchaus möglich, da weiße Leseproben auf schwarzem Grunde beobachtet wurden, wenn

die Anzahl der Sehproben im Gesichtsfeld variierte. Die nachträgliche Würdigung der zunächst ausgeschlossenen Beobachtungen gibt somit einen willkommenen Anlaß, auf die unbedingte Notwendigkeit konstanter oder wenigstens streng kontrollierter Pupillenöffnung (Diopter) bei derartigen Untersuchungsreihen wiederholt hinzuweisen.

III. Nach der vollständigen Darstellung der Beobachtungen Löhles durch die mitgeteilten Formeln ist es möglich, den allgemeinen Wert der Beobachtungsreihe im Vergleich zu früheren Ergebnissen zu diskutieren. Wir stellen die Formeln übersichtlich nebeneinander:

Aus Königs Beobachtungen	Aus Löhles Beobachtungen
Tagessehen:	
$S = 0{,}470 + 0{,}523 \log B$	$S = 0{,}861 + 0{,}565 \log B$
Grenze des Tages- und Dämmerungssehens:	
$S_g = 0{,}264$	$S_g = 0{,}338$
Dämmerungssehen:	
$S = 0{,}351\, B^{1/3}$	$S = 0{,}579\, B^{1/4}$

Wir bemerkten schon oben, daß der Unterschied in den additiven Konstanten in der Formel für das Tagessehen von den verschiedenen Lichteinheiten und Beobachtungspupillen herrührt und deswegen belanglos bleibt.

Die Neigungskoeffizienten differieren so wenig, daß man hoffen darf, in der gegebenen Formel einen ziemlich allgemein gültigen Ausdruck für das Tagessehen vor sich zu haben. Ob man den Neigungskoeffizienten auf $^1/_2$ wird abrunden dürfen, müssen weitere Beobachtungsreihen ergeben. Daß der Logarithmus der Beleuchtungsstärke die Sehschärfe regelt, scheint im Hinblick auf das Fechnersche Gesetz auf einer funktionellen Eigenart der Netzhaut zu beruhen. Einen inneren Grund für das Auftreten der (ungefähren) Quadratwurzel aus der Beleuchtungsstärke vermag ich vorläufig nicht anzugeben.

Die Grenze des Tagessehens ist im Mittel der beiden Beobachtungsreihen auf $S = 0{,}30$ anzugeben und scheint gleichfalls eine allgemeine Eigenschaft der Netzhaut. Die bestehende Differenz in den Grenzzahlen: $\Delta S = 0{,}075$ ist an sich nicht groß und beruht wahrscheinlich darauf, daß die von Löhle verwendeten weißen Zeichen auf schwarzem Grund an sich leichter entziffert werden können als schwarze Zeichen auf weiß, so daß scheinbar eine etwas höhere Sehschärfe für den Augenblick notiert wird, in welchem vorwiegend der Dämmerungsapparat der Netzhaut (Stäbchen) in Tätigkeit tritt. Außerdem ist in Betracht zu ziehen, daß beim Fernrohrsehen (Löhle) das Dämmerungssehen wegen

der Absorption des Lichtes durch die Linsen sowieso bei etwas höherer relativer Sehschärfe eintritt als bei Beobachtung mit bloßem Auge (vgl. Anmerkung **, S. 429).

Das Dämmerungssehen scheint durch die beiden Beobachtungsreihen noch nicht sicher genug in seinem numerischen Verlauf erfaßt zu sein. Es ist ja bekannt, daß der zeitliche Verlauf der Empfindlichkeitssteigerung der Netzhaut bei verminderter Beleuchtung (Dunkeladaption) individuell viel größeren Schwankungen unterworfen ist als andere Netzhautfunktionen. Möglich ist deshalb, daß die verschiedene Potenz, mit der die Beleuchtungsstärke in der Näherungsparabel auftritt, einer individuell verschiedenen Dunkeladaption beider Beobachter entspringt, möglich bleibt auch, daß die Reihe von Löhle durch die vermutete Ausgleichung noch systematische Fehlerreste enthält, doch müßten diese Umstände wohl durch weitere Versuchsreihen noch besser untersucht werden.

Für praktische Zwecke ist der Unterschied in den Exponenten nicht von so großer Bedeutung. Vor allen Dingen werden die prinzipiellen Aussagen über die visuelle Leistung des Fernrohres in Abhängigkeit von der Beleuchtung und Vergrößerung meiner früheren Arbeit (Anmerkung **, S. 429) hierdurch nicht nur nicht gefährdet, sondern recht gut bestätigt.

Nennt man nämlich wie dort die Sehschärfe des unbewaffneten Auges S_a, δ den Durchlässigkeitskoeffizienten und γ den Kontrastfaktor des benutzten Fernrohrs, so hat man für die Fernrohrsehschärfe S_f aus den Beobachtungsreihen von

König	Löhle
a) Wenn $S_a + 0{,}523 \log \gamma\delta \geqq 0{,}264$	a) Wenn $S_a + 0{,}565 \log \gamma\delta \geqq 0{,}338$
I. $S_f = \Gamma_0 \cdot v\,[S_a + 0{,}523 \log \gamma\delta - 1{,}046 \log v]$	$S_f = \Gamma_0 \cdot v\,[S_a + 0{,}565 \log \gamma\delta - 1{,}130 \log v]$
gültig für $v \leqq v_g$	
$\log v_g = \dfrac{S_a + 0{,}523 \log \gamma\delta - 0{,}264}{1{,}046}$	$\log v_g = \dfrac{S_a + 0{,}565 \log \gamma\delta - 0{,}338}{1{,}130}$
II. $S_f = \Gamma_0 \cdot 0{,}264 \cdot v_g^{2/3} \cdot v^{1/3}$	$S_f = \Gamma_0 \cdot 0{,}338 \cdot v_g^{1/2} \cdot v^{1/2}$
gültig für $v \geqq v_g$	
b) Wenn $S_a + 0{,}523 \log \gamma\delta \leqq 0{,}264$	b) Wenn $S_a + 0{,}565 \log \gamma\delta \leqq 0{,}338$
III. $S_f = \Gamma_0 \cdot S_a\, v^{1/3} \cdot (\gamma\delta)^{1/3}$	$S_f = \Gamma_0 \cdot S_a\, v^{1/2}\,(\gamma \cdot \delta)^{1/4}$

Die Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder. II.

Von **Felix Joachim v. Wisniewski** in Lazin (Polen).

Eingegangen am 10. August 1928.

Hier ist ein Versuch gemacht, die Abweichungen der Lichtgeschwindigkeit in materiellen Medien von c auf die Existenz von dem Wellenfelde fremder elektromagnetischer Felder in materiellen Medien zurückzuführen.

I. In der früher unter demselben Titel veröffentlichten Arbeit war auf Grund der Undulationsmechanik auf den Einfluß äußerer Felder auf die Ausbreitung des Lichtes geschlossen, und dieser im speziellen Falle der Gravitationsfelder mit den Ergebnissen der Gravitationstheorie im euklidischen Raume von A. Einstein als übereinstimmend gefunden worden.

Hier wird versucht, die Abweichungen der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes durch materielle Medien von c auf die Existenz von Kraftfeldern in diesen Medien zurückzuführen.

Da jedoch die Felder, welche im Innern von materiellen Medien wirksam sind, von elektromagnetischer Natur sind, so muß man schließen, daß jedes Lichtquant elektrisch wirksam sein muß.

Es wird unten gezeigt, daß man auf Grund dieser Hypothese wirklich mit dem Beobachtungsmaterial übereinstimmende Folgerungen ziehen kann, wenn man jedem Lichtquant ein elektrisches Moment zuschreibt.

Wenn ein Lichtquant mit seiner Materiewelle sich durch eine Gesamtheit von Molekülen eines materiellen Mediums fortpflanzt, so bilden sich unter dem Einfluß der elektrischen Kraft E der Materiewellen des Quantes aus Molekülen Dipole.

Der mittlere Wert des elektrischen Momentes p dieser Dipole ist

$$\bar{p} = \gamma \cdot E,$$

wo E die in einem Punkte des Mediums wirkende elektrische Kraft ist.

Wenn man einem Lichtquant ein elektrisches Moment m zuschreibt, so lautet der Ausdruck der potentiellen Energie U dieses Lichtquants im Verhältnis zur Gesamtheit der erregten Dipole wie folgt:

$$U = \int_{\omega} \frac{N_0 [\bar{p}_x \cos(n,x) + \bar{p}_y \cos(n,y) + \bar{p}_z \cos(n,z)] [m_x (x-a) + m_y (y-b) + m_z (z-c)]}{r^3} d\omega$$

$$- \int_{\tau} \frac{\left[\frac{d(N_0 \bar{p}_x)}{dx} + \frac{d(N_0 \bar{p}_y)}{dy} + \frac{d(N_0 \bar{p}_z)}{dz}\right] [m_x (x-a) + m_y (y-b) + m_z (z-c)]}{r^3} d\tau,$$

wo a, b, c die Koordinaten des Lichtquants und x, y, z die Koordinaten der Dipole (Moleküle) sind.

N_0 bezeichnet die Dichte der Moleküle und r die Distanz des Lichtquants von jedem Molekül des materiellen Mediums:

$$r^2 = (x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2.$$

Wenn man sich um den Punkt (a, b, c) ein Volumen, in welchem sich keine Moleküle des materiellen Mediums befinden, durch eine Fläche ω_0 von dem übrigbleibenden Raume abgeteilt vorstellt, so ist das Flächenintegral von U über die Fläche ω_0 und über eine in unendlicher Entfernung von (a, b, c) liegende Fläche zu erstrecken, und das Volumenintegral über den ganzen Raum τ, welcher sich von der Fläche ω_0 nach der Seite wachsender Radien r erstreckt, zu nehmen.

Wenn man N_0 in unendlicher Entfernung von (a, b, c) gleich Null setzt, so fällt das Flächenintegral, welches über die in unendlicher Entfernung liegende Fläche genommen ist, fort.

Wenn weiter das Medium in der Umgebung von (a, b, c) symmetrische Struktur hat, so fällt auch das Volumenintegral fort.

Der Ausdruck von U reduziert sich auf den folgenden:

$$U = N_0 \int_{\omega_0} \frac{[p_x \cos(n,x) + p_y \cos(n,y) + p_z \cos(n,z)] [m_x (x-a) + m_y (y-b) + m_z (z-c)]}{r^3} d\omega.$$

Die Gestalt der Integrationsfläche ω_0 hängt von der Symmetrie der Gesamtheit der Moleküle des Mediums in der Umgebung von (a, b, c) ab.

Unten wird die Rechnung für zwei Symmetriearten ausgeführt, nämlich für die Kugelsymmetrie und eine Zylindersymmetrie.

Wenn die Achsen x, y, z so orientiert werden, daß

$$\bar{p}_x = \bar{p}; \qquad \bar{p}_y = \bar{p}_z = 0,$$

so lautet der Ausdruck von U:

$$U = N_0 \cdot \bar{p} \cdot \int_{\omega_0} \frac{[m_{\bar{E}} \cdot (x-a) + m_y (y-b) + m_z (z-c)]}{r^3} \cos(n, x)\, d\omega.$$

1. Im Falle der Kugelsymmetrie des Mediums in der Umgebung von (a, b, c) ist die Integrationsfläche ω_0 durch eine Kugel, welche um (a, b, c) als Zentrum beschrieben ist, zu ersetzen.

Da dann

$$\cos(n, x) = -\frac{x-a}{r},$$

so folgt, daß

$$U = -N_0 \cdot \bar{p} \cdot \int_{\omega_0} \frac{[m_{\bar{E}} (x-a)^2 + m_y (x-a)(y-b) + m_z (x-a)(z-c)]}{r^4} d\omega,$$

woraus folgt nach Ausführung der Integration, daß

$$U = -\frac{4\pi}{3} N_0 \bar{p} \cdot m_{\bar{E}}.$$

2. Im Falle der Zylindersymmetrie des Mediums wird die Integrationsfläche ϖ durch die Fläche eines Zylinders von unendlichem Grundhalbmesser und einer Achse, die parallel der Richtung von $\bar{p}$ ist, ersetzt.

Nach Ausrechnung folgt:

$$U = -4\pi N_0 \cdot \bar{p} \cdot m_{\bar{E}}.$$

II. Nach Analogie mit den Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes (E, H) im Gravitationsfeld kann man folgende Gleichungen des elektromagnetischen Feldes in einem diesem Felde fremden elektrischen und magnetischen Felde zuordnen, wenn man durch U_e die potentielle Energie elektrischen Ursprungs eines Lichtquants im Verhältnis zum Medium, und durch U_m die potentielle Energie magnetischen Ursprungs des Lichtquants im Verhältnis zum Medium bezeichnet:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} &= \operatorname{rot} H + \frac{2\pi i}{hc} \cdot U_e \cdot E, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} &= -\operatorname{rot} E + \frac{2\pi i}{hc} \cdot U_m \cdot H. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Aus diesen Feldgleichungen erhält man in bekannter Weise folgende Wellengleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \nabla^2 E + \frac{2\pi i}{hc}(U_e + U_m)\cdot\frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} U_e . U_m . E, \\ \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} &= \nabla^2 H + \frac{2\pi i}{hc}(U_e + U_m)\cdot\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} U_e . U_m . H, \end{aligned}\right\} \quad \text{(II)}$$

wenn U_e und U_m als Konstanten angesehen werden. Wenn man weiter

$$E = E_0 e^{2\pi i \nu t}; \qquad H = H_0 e^{2\pi i \nu t}$$

setzt, so folgen aus (I) und (II) folgende Gleichungen:

$$\frac{1 - \frac{U_e}{h\nu}}{c}\frac{\partial E}{\partial t} = \operatorname{rot} H; \qquad \frac{1 - \frac{U_m}{h\nu}}{c}\frac{\partial H}{\partial t} = -\operatorname{rot} E, \quad \text{(I a)}$$

$$\frac{\left(1 - \frac{U_e}{h\nu}\right)\left(1 - \frac{U_m}{h\nu}\right)}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \nabla^2 E; \qquad \frac{\left(1 - \frac{U_e}{h\nu}\right)\left(1 - \frac{U_m}{h\nu}\right)}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = \nabla^2 H. \quad \text{(II a)}$$

Aus den Gleichungen (II a) folgt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v einer Lichtwelle in einem materiellen Medium, in welchem das Lichtquant die potentielle Energie $(U_e + U_m)$ hat, gegeben ist durch:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\left(1 - \frac{U_e}{h\nu}\right)\left(1 - \frac{U_m}{h\nu}\right)}}. \quad \text{(III)}$$

Die Dielektrizitätskonstante k und die Permeabilität μ lauten nach (I a)

$$k = 1 - \frac{U_e}{h\nu}; \qquad \mu = 1 - \frac{U_m}{h\nu}. \quad \text{(IV)}$$

Wenn

$$U_m = 0,$$

so lauten die Ausdrücke von k, μ und v:

$$k = 1 - \frac{U_e}{h\nu}; \qquad \mu = 1; \qquad v = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{U_e}{h\nu}}}. \quad \text{(V)}$$

III. Wenn man von den magnetischen Wirkungen absieht, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit v des Lichtes durch materielle Medien durch den Ausdruck

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{U_e}{h\nu}}} \quad \text{(VI)}$$

gegeben.

In dem ersten Teile dieses Artikels ist U_e für zwei Fälle berechnet. Durch Einsetzen in (VI) wird erhalten, daß:

1. im Falle von Kugelsymmetrie des Mediums:

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \bar{p} \cdot \frac{m_e}{h\nu}}},$$

$$k = 1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \bar{p} \cdot \frac{m_E}{h\nu};$$

2. im Falle von Zylindersymmetrie des Mediums:

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + 4\pi N_0 \bar{p} \cdot \frac{m_E}{h\nu}}}; \quad k = 1 + 4\pi N_0 \bar{p} \cdot \frac{m_E}{h\nu}.$$

Setzt man in den Ausdrücken von v und k

$$m_E = \frac{h\nu}{E},$$

so folgt, daß im Falle einer Kugelsymmetrie

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \cdot \gamma}}; \qquad k = 1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \cdot \gamma,$$

und im Falle von Zylindersymmetrie

$$v = \frac{c}{\sqrt{1 + 4\pi N_0 \cdot \gamma}}; \quad k = 1 + 4\pi N_0 \cdot \gamma.$$

Der erste Ausdruck von k ist vom Verfasser für ein- und zweiatomige Moleküle mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium geprüft worden.

Der zweite Ausdruck dagegen scheint im Falle von Wasserstoff und Helium gültig zu sein.

Aus Vorstehendem folgt, daß man gemäß dem oben Gesagten jedem Lichtquant ein elektrisches Moment, dessen Projektion m_E

$$m_E = \frac{h\nu}{E}$$

ist, zuschreiben muß.

Wenn man

$$E = E(x, y, z)\, e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{z}{v}\right)}$$

setzt, so folgt, daß

$$m_E = \frac{h \cdot \nu}{E_0(x, y, z)} \cdot e^{-2\pi i \nu \left(t - \frac{z}{v}\right)}.$$

Der reelle Teil dieses Ausdruckes lautet:

$$m_E = \frac{h\nu}{E_0} \cos 2\pi\nu\left(t - \frac{s}{v}\right).$$

Aus dem Ausdruck von m_E folgt, daß das elektrische Moment m_E eines Lichtquants keinen absoluten Sinn hat, sondern im Verhältnis zu einem bestimmten Punkte seines Wellenraumes definiert ist.

Wenn man magnetische Wirkungen von Lichtquanten berücksichtigen will, so soll ein analoges magnetisches Moment den Lichtquanten zugeschrieben werden.

Die Projektion $\mathfrak{M}_H$ dieses magnetischen Moments auf die Richtung der magnetischen Kraft H in einem Punkte des Feldes, in welchem die Intensität des magnetischen Feldes H ist, soll nach Analogie mit dem elektrischen Moment lauten:

$$\mathfrak{M}_H = \frac{h\nu}{H}.$$

IV. Wenn man in den Feldgleichungen noch das Gravitationsfeld vom Potential Φ berücksichtigt, so lauten sie im euklidischen Raume:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial E}{\partial t} &= \operatorname{rot} H + \frac{2\pi i}{hc}\left[\frac{h\nu}{c^2}\Phi + U_e\right]E, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} &= \operatorname{rot} E + \frac{2\pi i}{hc}\left[\frac{h\nu}{c^2}\Phi + U_m\right]H. \end{aligned}\right\} \quad \text{(I G)}$$

Diesen Feldgleichungen entsprechende Wellengleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \nabla^2 E + \frac{2\pi i}{hc^2}\left[2\frac{h\nu}{c^2}\Phi + U_e + U_m\right]\frac{\partial E}{\partial t} \\ &\quad + \frac{4\pi^2}{h^2c^2}\left(\frac{h\nu}{c^2}\Phi + U_e\right)\left(\frac{h\nu}{c^2}\frac{\Phi}{\nu} + U_m\right)E, \\ \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} &= \nabla^2 H + \frac{2\pi i}{hc^2}\left[2\frac{h\nu}{c^2}\Phi + U_e + U_m\right]\frac{\partial H}{\partial t} \\ &\quad + \frac{4\pi^2}{h^2c^2}\left(\frac{h\nu}{c^2}\Phi + U_e\right)\left(\frac{h\nu}{c^2}\frac{\Phi}{\nu} + U_m\right)H, \end{aligned}\right\} \quad \text{(II G)}$$

wenn man U_e und U_m als Konstanten und Φ als nahezu konstant ansieht.

Durch Einsetzen von

$$E = E_0 e^{2\pi i\nu t}; \qquad H = H_0 e^{2\pi i\nu t}$$

folgen aus (I G) und (II G) nach bekannter Rechnung die unten stehenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1-\frac{\Phi}{c^2}}{c}\left(1-\frac{U_e}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)\frac{\partial E}{\partial t} &= \operatorname{rot} H; \\ \frac{1-\frac{\Phi}{c^2}}{c}\left(1-\frac{U_m}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)\frac{\partial H}{\partial t} &= -\operatorname{rot} E, \end{aligned}\right\} \quad \text{(I' G)}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{1-\frac{\Phi}{c^2}}{c}\right)^2\left(1-\frac{U_e}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)\left(1-\frac{U_m}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \nabla^2 E; \\ \left(\frac{1-\frac{\Phi}{c^2}}{c}\right)^2\left(1-\frac{U_e}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)\left(1-\frac{U_m}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} &= \nabla^2 H. \end{aligned}\right\} \quad \text{(II' G)}$$

Aus diesen Gleichungen folgt, daß ein dem gegebenen materiellen Medium fremdes Gravitationsfeld auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften dieses Mediums einen Einfluß hat.

Da die Lichtgeschwindigkeit c_g in einem von Materie freiem Gravitationsfelde gleich

$$\frac{c}{1-\frac{\Phi}{c^2}}$$

ist, so folgen für die Dielektrizitätskonstante k und die Permeabilität μ von materiellen Medien im Gravitationsfeld folgende Ausdrücke:

$$k = 1-\frac{U_e}{h\nu}\,\frac{1}{1-\frac{\Phi}{c^2}}; \qquad \mu = 1-\frac{U_m}{h\nu}\,\frac{1}{1-\frac{\Phi}{c^2}},$$

die das Gravitationspotential Φ enthalten.

Die Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit in materiellen Medien, welche sich im Gravitationsfeld befinden, lautet also:

$$v = \frac{c}{1-\frac{\Phi}{c^2}}\cdot\frac{1}{\left(1-\frac{U_e}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)^{1/2}\left(1-\frac{U_m}{h\nu\left(1-\frac{\Phi}{c^2}\right)}\right)^{1/2}}.$$

Diese Ausdrücke von k und μ enthalten das Gravitationspotential Φ von Massen.

Im Falle magnetisch nicht wirkender Medien ist in den Ausdrücken von μ und v $U_m = 0$ zu setzen.

Wenn man noch außer $U_m = 0$ die in dem ersten Teil berechneten Ausdrücke von U_e in k und v einsetzt, so folgt, daß in einem magnetisch neutralen und elektrisch isotropen Medium, welches sich in einem Gravitationsfeld befindet, folgende Ausdrücke der Dielektrizitätskonstante k und der Lichtgeschwindigkeit v gelten:

1. Im Falle von Kugelsymmetrie des Mediums:

$$k = 1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{\gamma}{1 - \frac{\Phi}{c^2}}; \qquad v = \frac{c}{1 - \frac{\Phi}{c^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4\pi}{3} N_0 \frac{\gamma}{1 - \frac{\Phi}{c^2}}}}.$$

2. Im Falle von Zylindersymmetrie des Mediums:

$$k = 1 + 4\pi N_0 \frac{\gamma}{1 - \frac{\Phi}{c^2}}; \qquad v = \frac{c}{1 - \frac{\Phi}{c^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 4\pi N_0 \frac{\gamma}{1 - \frac{\Phi}{c^2}}}}.$$

Die oben entwickelten Folgerungen sind richtig, wenn man annimmt, daß der Raum in der Nähe von Gravitationsmassen euklidischen Charakter hat. Der Fall des nichteuklidischen Raumes wird später betrachtet werden.

Die quantentheoretische Deutung der grünen Nordlichtlinie auf Grund interferometrischer Zeemaneffektmessung.

Von **L. A. Sommer** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1928).

Mit einer interferometrischen Apparatur nach Perot-Fabry wird die magnetische Zerlegung der bekannten grünen Nordlichtlinie λ 5577,350 $\pm$ 0,005 untersucht und gemessen. Die Auswertung der Photogramme ergibt einen Effekt von normaler magnetischer Aufspaltung. Auf Grund dieser Beobachtung gelingt es, die Linie in das Termsystem des Spektrums des neutralen Sauerstoffatoms (Bogenspektrum) einzuordnen. Sie wird gedeutet als Kombination $2\,{}^1D_2 - 2\,{}^1S_0$, wo ${}^1D_2$ und ${}^1S_0$ tiefliegende metastabile Terme sind. Damit ist die Linie als Übergang mit kleiner Ausgangsspannung und im allgemeinen geringer Übergangswahrscheinlichkeit quantentheoretisch in ähnlicher Weise gekennzeichnet, wie die kürzlich von Bowen analysierten „Nebuliumlinien", wodurch die oft diskutierten Besonderheiten ihres Auftretens im Nordlicht und am Nachthimmel verständlich werden. Durch die Analyse der Terme ${}^1D_2$ und ${}^1S_0$ ist die Existenz eines Singulettsystems im Sauerstoffspektrum nachgewiesen. Die Deutung der grünen Linie ermöglicht es, auf das Vorhandensein roter und violetter Sauerstoffstrahlung sowohl im Nordlicht als auch am Nachthimmel zu schließen, welche ähnlichen Ursprungs ist (Übergänge zwischen tiefliegenden metastabilen Termen), wie die grüne Nordlichtlinie.

In einer vorläufigen Notiz* wurden Resultate einer interferometrischen Untersuchung des Zeemaneffekts der grünen Nordlichtlinie λ 5577,350 $\pm$ 0,005 mitgeteilt; in der vorliegenden Arbeit sollen die Versuche genauer beschrieben und ihre Ergebnisse ausführlicher diskutiert werden.

Das starke Interesse, welches seit langem sowohl für das Nordlicht als auch für die Strahlung des Nachthimmels besteht, findet seinen Ausdruck in der überaus großen Zahl von Untersuchungen, die von verschiedenster Seite über diese Erscheinungen angestellt worden sind**. In der Tat verspricht ihre Aufklärung, insbesondere die quantentheoretische

---

* L. A. Sommer, Naturwiss. **16**, 219; Nr. 13 vom 30. März 1928. Infolge eines Versehens bei der Auswertung der Zerlegungsbilder wurde die magnetische Aufspaltung als $\frac{3}{2}$ normal angegeben, woraus einige Schlüsse gezogen wurden, die nicht haltbar sind. Aufrecht erhalten bleibt die auf Grund des Studiums der Anregungsbedingungen dort erstmalig ausgesprochene Tatsache, daß die grüne Nordlichtlinie als Übergang innerhalb der tiefliegenden metastabilen Termgruppe ${}^3P$, ${}^1D$, ${}^1S$ von O I quantentheoretisch zu deuten ist.

** Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektrosk. **5**, 47, 1910; L Vegard, „Das Nordlicht" in Marx Handb. der Radiol. **6**, 505, 1925 und L. Bartels, Naturwiss. **16**, 307 vom 4. Mai 1928; Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **119**, 11, 1928 und die dort zitierten früheren Arbeiten.

Deutung ihrer Spektra, wertvolle Aufschlüsse über die Natur und den physikalischen Zustand der oberen Atmosphäre. — Während das Spektrum des Nordlichts neben mehr oder weniger intensiven Linien eine Reihe von Banden zeigt, die sich mit Banden des Stickstoffmoleküls bzw. Molekülions haben identifizieren lassen, besitzt die Strahlung des Nachthimmels bisher nur ein „Einlinienspektrum", nämlich die bekannte und vielfach untersuchte grüne Nordlichtlinie, deren genaue Wellenlänge man H. D. Babcock verdankt*.

Um das Studium des Nordlichtspektrums hat sich in den letzten Jahren besonders L. Vegard verdient gemacht**. Er kam auf Grund interessanter Experimente zu der Ansicht, daß die grüne Nordlichtlinie von fein verteiltem, festem Stickstoff in der oberen Atmosphäre herrühre. Diese Meinung hat sich jedoch als unhaltbar erwiesen, als es McLennan und seinen Mitarbeitern gelang, die Linie im Laboratorium sowohl in Gemischen von Sauerstoff und Helium, bzw. Neon und Argon, als auch in reinem Sauerstoff zu erzeugen***. Ihre genaue Wellenlängenmessung, die fast gleichzeitig von McLennan und McLeod mit dem Interferometer und von Cario mit dem großen Gitter ausgeführt wurde****, ergab die Werte λ 5577,341 $\pm$ 0,004 bzw. λ 5577,348 $\pm$ 0,005, wodurch die Indentität dieser Sauerstofflinie mit der grünen Nordlichtlinie λ 5577,350 $\pm$ 0,005 sichergestellt erscheint. Auch für die Linienbreiten ergaben sich übereinstimmende Werte, nämlich bei Babcock 0,035 Å, bei McLennan und McLeod 0,030 Å.

Es erhebt sich nun die wichtige Frage, in welcher Weise sich die Linie in das Termsystem des Sauerstoffbogenspektrums einordnet. Erst wenn diese Einordnung gelingt und man auf Grund derselben verstehen kann, warum sowohl im Polarlicht als auch am Nachthimmel eine einzelne Sauerstofflinie mit überragender Intensität auftritt, welche unter gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen äußerst schwach oder sogar abwesend ist, und gleichzeitig andere Linien des Sauerstoffs mit großer Intensität auftreten, die auffallenderweise im Nordlicht und in der Strahlung des Nachthimmels fehlen, wird man das Problem der grünen Nordlichtlinie als gelöst bezeichnen können.

---

* H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **57**, 209, 1923.

** L. Vegard, Naturwiss. **15**, 438, 1927.

*** J. C. McLennan und G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 138, 1924 und **108**, 501, 1925; J. C. McLennan, J. H. McLeod und N. C. McQuarrie, ebenda (A) **114**, 1, 1927.

**** J. C. McLennan und J. H. McLeod, ebenda (A) **115**, 515, 1927; G. Cario, ZS. f. Phys. **42**, 15, 1927.

In dieser Arbeit wird versucht, zur Klärung dieser Fragen beizutragen.

Versuchsanordnung und Beschreibung der Experimente.

Das Entladungsrohr war 50 cm lang, hatte eine innere Weite von $2^1/_2$ cm und bestand aus hartem Pyrexglas. Die Nickelelektroden, welche sich in seitlichen Ansatzrohren befanden, waren mit Quarzkappen überzogen, um die während der Entladung aus den Elektroden austretenden Elektronenbündel abzufangen, welche, wenn man den Quarzüberzug nicht verwendete, die gegenüberliegenden Glaswände lokal erhitzten und zerstörten. Nach dieser Vorsichtsmaßnahme war die Röhre, welche von einem 50 000 Volt-Transformator betrieben wurde und Ströme bis zu 150 Milliampere vertrug, für Dauerbetrieb geeignet. Im Entladungsrohr war praktisch nur die positive Lichtsäule sichtbar, welche durch Glasfenster beobachtet wurde, die an den Enden des Beobachtungsrohres aufgekittet waren.

Das Rohr war so abgemessen, daß es gerade in das Innere eines mit Kupferdraht bewickelten Solenoids hineinpaßte, welches zur Erzeugung des Magnetfeldes diente. Das Solenoid war 46 cm lang (l), hatte einen äußeren Durchmesser von 30 cm und war mit 31 Lagen Draht von je 100 Windungen bewickelt (Windungszahl $n = 3100$). Der Draht hatte einen Durchmesser von 0,46 cm, der elektrische Widerstand der Spule betrug 1,94 Ohm. Bei einer Stromstärke von 7,1 Weber errechnete sich nach der elemantaren Formel

$$H = \frac{4\pi . J . n}{l}$$

das Magnetfeld zu 6010 Gauß. Unter Berücksichtigung des Auflösungsvermögens der optischen Apparatur (etwa $1 . 10^6$) und den Daten über die Linienbreite der grünen Linie war dieses Feld groß genug, um normale magnetische Aufspaltung gut meßbar aufzulösen. Andererseits konnte ein Feld dieser Stärke etwa 15 Minuten lang aufrecht erhalten werden, ohne daß sich der Magnet, der mit einer Akkumulatorenbatterie des Tokyoer Institute of Physical and Chemical Research betrieben wurde, übermäßig erhitzte, wobei die Vergrößerung des Ohmschen Widerstandes des Solenoids durch Ausschalten vom Vorschaltwiderstand kompensiert wurde, so daß im Stromkreis dauernd ein konstanter Strom von 71 Amp. floß. Diese Beobachtungsdauer reichte aus, um mit der verwendeten, sehr lichtstarken optischen Anordnung die magnetische Ausspaltung der grünen Nordlichtlinie zu photographieren (vgl. Fig. 3 und 4).

Um das Entladungsrohr zu reinigen, sowie das für den Versuch nötige Argon, welches einer Bombe entnommen wurde, von auftretenden Verunreinigungen, insbesondere Stickstoff, zu befreien, wurde das in die Apparatur geleitete Bombengas durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe in Zirkulation versetzt und so lange über rotglühendes Calcium bzw. Magnesium, sowie durch ein Absorptionsrohr mit Kaliumhydroxyd und Ausfriergefäße, die mit flüssiger Luft gekühlt waren, geleitet, bis die Entladung das reine Edelgasspektrum zeigte, was etwa nach einer halben Stunde eintrat. Darauf wurde die Zirkulation unterbrochen, dem Entladungsrohr etwas Sauerstoff zugeführt, welches in einem mit reinem Kaliumpermanganat gefüllten Ansatzrohr erzeugt wurde, bis die grüne Nordlichtlinie mit beträchtlicher Intensität aufleuchtete. An die Apparatur waren ferner zwei Glaskugeln angeschmolzen, die je ein halbes Liter weitgehend gereinigtes Argon enthielten, welches bei den endgültigen Aufnahmen der Einfachheit halber direkt benutzt wurde*.

Die Beobachtung geschah end-on durch die aufgekitteten Glasfenster. Auf der einen Seite war ein kleiner Fuessscher Glasspektrograph aufgestellt, der dazu diente, die grüne Nordlichtlinie mit Hilfe des überlagerten Eisenspektrums zu identifizieren (vgl. Fig. 2). Auf der anderen Seite befand sich die interferometrische Apparatur, eine leicht zu handhabende Kombination von einem Prismenspektrographen „konstanter Ablenkung" und einem Interferometer nach Perot-Fabry, welche von Nagaoka und Mishima angegeben worden ist**. Das Interferometer ist so konstruiert, daß es sich auf das Kollimatorrohr des Prismenspektrographen direkt aufschrauben läßt. Es besteht aus einer „Luftplatte", die von zwei schwach versilberten planparallelen Glasflächen begrenzt wird. Die dem Spalt zugekehrte Fläche ist die ebene Seite der plan-konvexen Kollimatorlinse, die andere Fläche ein Teil einer planparallelen Glasplatte. Es standen mehrere Interferometer mit verschiedenem, aber unveränderlichem Plattenabstand zur Verfügung. Für die endgültigen Aufnahmen erwies sich ein solches mit einer 0,39618 cm dicken Luftplatte als besonders geeignet. — Damit ist die in Fig. 1 skizzierte optische Anordnung unmittelbar verständlich.

Es waren mancherlei Vorversuche erforderlich, bevor es gelang, meßbare Aufnahmen zu erzielen. Diese Versuche erstreckten sich darauf, die grüne Linie in solchen Röhren lichtstark zu erzeugen, deren Ab-

* Herr Prof. Nagaoka hatte die Freundlichkeit, mir dasselbe von der Tokyo Fusi Denki zu beschaffen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

** H. Nagaoka und T. Mishima, Proc. Acad. Tokyo 2, 110. 1926.

messungen gestatteten, in ihrem Innern gleichzeitig ein zur magnetischen Zerlegung der Linie ausreichend großes Magnetfeld mit dem Solenoid zu erzeugen. Zur Erlangung genügender Intensität erwies sich bei der Beobachtung end-on eine Schichtdicke des Leuchtens von 50 cm als ausreichend. Dementsprechend wurden die Längen der Magnetspule bzw. des Entladungsrohres gewählt. Weiter zeigte es sich, daß die Linie in möglichst weiten Röhren (bis zu 6 cm Durchmesser) besonders intensiv auftritt. Der Verwendung solcher Weiten stand aber die Erzeugung eines hinreichend starken Magnetfeldes im Wege. In engen Röhren von weniger als 1 cm Durchmesser erschien die Linie überhaupt nicht. Schließlich ergaben die Versuche, daß ein Rohr von $2^1/_2$ cm innerer Weite sich für unsere Versuche am besten eignete; ein solches wurde für die endgültigen Aufnahmen benutzt.

Die Reinigung und Beschickung der Röhre mit Gasen geschah unter dauernder okularer Beobachtung der Entladung mit dem Fuessschen

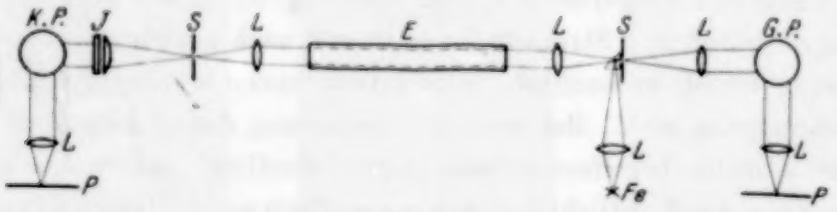


Fig. 1.
L Linse, *S* Spalt, *P* photographische Platte, *E* Entladungsrohr, *J* Interferometer, *Fe* Eisenbogen, *G. P.* Glasprisma, *K. P.* Prisma „konstanter Ablenkung".

Glasspektrographen. Ebenso wie McLennan und seine Mitarbeiter* fand ich, daß die grüne Linie erst dann auftritt, nachdem Argon und Sauerstoff schon kurze Zeit miteinander gemischt sind, daß es also einige Zeit dauert, bis sich genügend O-Atome in dem für die Erzeugung der Linie notwendigen Anregungszustand befinden. Der Argon- bzw. Sauerstoffdruck wurde bei fortgesetzter visueller Beobachtung so lange variiert, bis die Linie mit optimaler Intensität auftrat, was bei einem Gesamtdruck von 2 mm geschah. Dabei betrug der Sauerstoffzusatz nur wenige Prozente des Gasgemisches. Die Linie trat nur in unkondensierter Entladung auf; sie verschwand bei Einschaltung von Leidener Flaschen in den Stromkreis, wobei gleichzeitig neue Linien auftraten. In unkondensierter Entladung konnte die grüne Linie als einzige Linie des Spektrums vom nahen Rot bis zum Violett beobachtet werden, jedoch ließen sich diese Bedingungen nicht so lange aufrecht erhalten, um eine Auf-

* McLennan u. a., l. c.

nahme zu machen. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Linie besonders intensiv erscheint, wenn man den Entladungswiderstand der Röhre durch Wahl ihrer Form und bei passendem Entladungsdruck des Gasgemisches möglichst herabsetzt und bei großer Stromstärke die Stromdichte durch Verwendung von Röhren mit großem inneren Durchmesser möglichst klein macht. Diese Bedingungen der Anregung weisen darauf hin, daß es sich bei der grünen Nordlichtlinie um einen Übergang kleiner Anregungsenergie und unter gewöhnlichen Sauerstoff-Entladungsbedingungen geringer Übergangswahrscheinlichkeit handelt.

Nachdem die Linie mit Hilfe des überlagerten Eisenspektrums als die grüne Nordlichtlinie λ 5577,350 identifiziert und mit dem Fuessschen Glasspektrographen photographiert war (vgl. Fig. 2, Belichtungszeit 10 Minuten), wurde sie durch den Interferenzspektrographen beobachtet. Das Interferenzbild war deutlich sichtbar, die Interferenzpunkte (Durchschnitt durch das Ringsystem) scharf (vgl. Fig. 3). Nun wurde das Magnetfeld eingeschaltet, die Stromstärke nach und nach gesteigert und die Linie gleichzeitig visuell beobachtet. Die Interferenzen wurden zunächst diffus und verbreiterten sich. Bei weiterer Steigerung der Stromstärke zerlegte sich jeder einzelne Interferenzpunkt in zwei deutlich voneinander getrennte Punkte: die grüne Nordlichtlinie war magnetisch zerlegt! (vgl. Fig. 4). Beim allmählichen Abschalten des Feldes ging das System der Doppelpunkte kontinuierlich in das System der einfachen Punkte über. Das Magnetfeld wurde darauf so groß gewählt, daß einerseits das System der magnetisch erzeugten Doppelpunkte gut meßbar war und andererseits der Magnet bei der zur Aufnahme erforderlichen Beleuchtungsdauer von ungefähr 15 Minuten nicht zu heiß wurde. Die endgültigen Aufnahmen wurden bei einer Stromstärke von 71 Amp. ausgeführt. Es konnte täglich nur eine einzige magnetische Aufnahme gemacht werden, um dem Magneten Zeit zur Abkühlung zu lassen. Nachdem zwei Drittel der Belichtungszeit für die grüne Linie verstrichen waren, wurde die flüssige Luft von einem der Ausfriergefäße für kurze Zeit entfernt: im Spektrum traten die stärksten Quecksilberlinien auf, von denen λ 4358,34 zur Bestimmung des Magnetfeldes benutzt wurde. Es wurde hintereinander je eine Aufnahme zuerst ohne Feld, dann eine zweite mit Feld und eine dritte ohne Feld auf dieselbe Platte aufgenommen. Auf der anderen Seite des Entladungsrohres wurde gleichzeitig die Linie entweder dauernd durch den Glasspektrographen visuell beobachtet, wobei Intensitätsschwankungen entweder durch Zuführung geringer Dosen Sauerstoff oder durch Veränderung der Ent-

ladungsstromstärke, welche 80 bis 100 Milliamp. betrug, ausgeglichen, oder die Linie wurde zu Identifizierungszwecken mit überlagertem Fe-Bogen gleichzeitig photographiert (vgl. Fig. 2).

Die Versuchsergebnisse.

Die Fig. 2, 3 und 4 zeigen Proben der photopraphischen Aufnahmen. Es sind etwa fünffache Vergrößerungen der Originalphotogramme. Fig. 2 ist mit dem Fuessschen Glasspektrographen aufgenommen und zeigt im

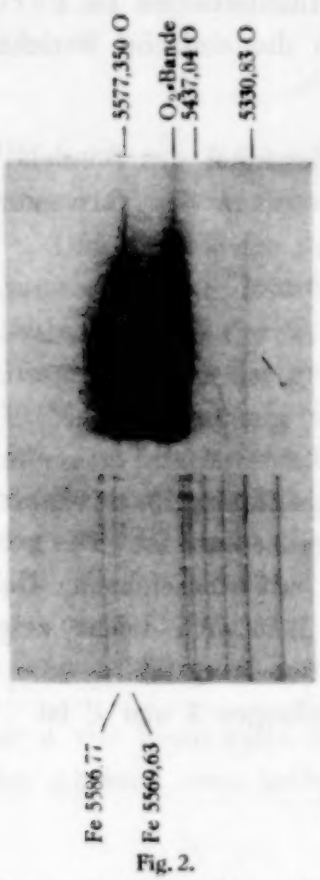


Fig. 2.
Fuesscher Glasspektrograph.

Fig. 3.
Ohne Magnetfeld.

Fig. 4.
Mit Magnetfeld.

Grüne Nordlichtlinie λ 5577,350.
Perot-Fabry-Interferometer.

oberen Teile einen Ausschnitt des Spektrums der Argon-Sauerstoff-Gasmischung, im unteren Teile als Vergleichsspektrum das Fe-Spektrum. Man sieht die grüne Nordlichtlinie λ 5577,350 im oberen Teile zwischen den beiden Fe-Linien λ 5569,63 und λ 5586,77 im unteren Teile. Dann folgt nach kürzeren Wellen die grüne negative Sauerstoffbande und weiter die Sauerstoffserienlinien λ 5437,04 ($2\,^5P_3 - 4\,^5S_2$) und λ 5330,83 ($2\,^5P_3 - 5\,^5S_4$). Fig. 3 zeigt eine Aufnahme der grünen

Nordlichtlinie ohne Magnetfeld mit der interferometrischen Apparatur; Fig. 4 ist eine Photographie derselben Linie mit eingeschaltetem Magnetfeld und im übrigen gleichen Bedingungen wie Fig. 3. Man sieht, daß das System der einfachen Interferenzpunkte der unmagnetischen Aufnahme in Fig. 3 im Magnetfeld in ein System von deutlich getrennten Doppelpunkten der Fig. 4 zerlegt worden ist.

Berechnung der magnetischen Aufspaltung.

Der Wegunterschied Δl_i interferierender Lichtstrahlen im Perot-Fabryschen Interferometer ist gegeben durch die einfache Beziehung

$$\Delta l_i = 2 e \cos i,$$

wobei e die Dicke der Luftplatte, i der Einfallswinkel des Bündels ist. Drückt man den Wegunterschied in Wellenlängen λ des verwendeten Lichtes aus, so erhält man

$$\Delta w = \frac{2 e}{\lambda} \cos i.$$

Für senkrechten Einfall ist

$$\Delta w_0 = n + \alpha = \frac{2 e}{\lambda}.$$

Δw_0 ist die in Wellenlängen gemessene Wegdifferenz für das Zentrum des Ringsystems, welche im allgemeinen keine ganze Zahl ist. Die größte ganze Zahl kleiner oder gleich Δw_0 wollen wir mit n bezeichnen Daher ist $\Delta w_0 = n + \alpha$, wo $0 \leqq \alpha < 1$ ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß n die Interferenzordnung für den ersten hellen Ring ist.

Für zwei voneinander verschiedene Wellenlängen λ und λ' ist

$$\Delta w_0 = n + \alpha = \frac{2 e}{\lambda},$$

$$\Delta w_0' = n' + \alpha' = \frac{2 e}{\lambda'}.$$

Sind λ und λ' hinreichend benachbart, so ist $n = n'$, d. h. die Ordnungszahlen für den ersten hellen Ring sind gleich und nur die beiden α voneinander verschieden. Daß diese Bedingung für unsern Zeemaneffektkomponenten erfüllt ist, zeigen wir, indem wir dasjenige $\Delta \nu$ ausrechnen, welches einem Unterschied der Ordnungszahl 1 entspricht. Wir erhalten

$$\Delta \nu = \frac{1}{0{,}792\,36} = 1{,}26\ \mathrm{cm}^{-1}\ (= 0{,}39\ \text{Å für } \lambda\, 5577{,}35).$$

Damit vergleichen wir den Betrag der normalen Aufspaltung $\Delta \nu_n$ (in cm^{-1}) bei unserem Magnetfeld von 6080 Gauß

$$\Delta \nu_n = \frac{e}{m} \frac{H}{4\pi c} = 4{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}08 \cdot 10^3 = 0{,}29\ cm^{-1}.$$

Da die magnetische Aufspaltung der grünen Nordlichtlinie sicherlich nicht das Vierfache der normalen Aufspaltung betragen wird, sind also die Ordnungszahlen für die magnetischen Komponenten gleich $n = n'$.

Daraus folgt

$$\alpha - \alpha' = 2e\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)$$

oder

$$\Delta \alpha = \frac{2e \cdot \Delta \lambda}{\lambda^2} = 2e \Delta \nu,$$

also

$$\Delta \nu = \frac{\Delta \alpha}{2e}.$$

Die Dicke e der Luftplatte ist kathetometrisch gemessen und durch Ausmessung der Interferenzen einer Linie mit bekannter Wellenlänge nachbestimmt ($2e = 0{,}792\,36$ cm). $\Delta \alpha$ läßt sich durch Ausmessung des Interferenzbildes der grünen Nordlichtlinie berechnen.

Zur Bestimmung von α: Für den f-ten bzw. k-ten hellen Ring, der von einem interferierenden Lichtbündel unter dem Einfallswinkel i_f bzw. i_k erzeugt wird, gilt in einem Medium mit dem Brechungsindex μ:

$$\begin{cases} n + 1 - f = \dfrac{2\mu e}{\lambda} \cos i_f, \\ n + 1 - k = \dfrac{2\mu e}{\lambda} \cos i_k. \end{cases}$$

Ist a die Brennweite der das Interferenzbild erzeugenden Linse und d der Abstand eines hellen Ringes von der Bildmitte, so ist

$$\cos i = \frac{a}{\sqrt{a^2 + d^2}}.$$

Ferner ist durch senkrechten Einfall des Bündels

$$n + \alpha = \frac{2\mu e}{\lambda}.$$

Durch Einsetzen und elementare Umformung folgt

$$n + 1 - f = (n + \alpha)\left(1 - \frac{1}{2}\frac{d_f^2}{d_k^2}\right)$$

$$n + 1 - k = (n + \alpha)\left(1 - \frac{1}{2}\frac{d_k^2}{d_f^2}\right)$$

und daraus nach einigen Schritten

$$\alpha = \frac{(f-1)\,d_k^2 - (k-1)\,d_f^2}{d_f^2 - d_k^2}.$$

Da die Gleichung homogen ist, ändert sich α nicht, wenn wir die Ringradien d_f bzw. d_k nunmehr als Ringdurchmesser d_f und d_k auffassen, was für die Ausmessung des Interferenzbildes bequemer ist.

Damit ist unsere Methode zur Berechnung kleiner Schwingungszahldifferenzen von Wellenlängen gleicher Ordnungszahl n mit einem Perot-Fabryschen Interferometer und in unserem Falle die Berechnung von Zeemaneffektaufspaltungen gekennzeichnet.

Ausmessung des Interferenzbildes von λ 5577,350 und Bestimmung von $\Delta\nu$.

Zunächst erwies es sich als notwendig, die durch die Formel

$$H = \frac{4\pi . J . n}{l} = 6010 \text{ Gauß}$$

berechnete Größe des Magnetfeldes durch Ausmessung einer Linie mit bekannter magnetischer Aufspaltung zu verfeinern. Dazu wurde die gleichzeitig mit auf die Platte photographierte Quecksilberlinie λ 4358,34 ($2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$) benutzt, deren Zeemaneffekt (0,50) $\overline{1{,}50}$, $\overline{2{,}00}$ ist. Da im Longitudinaleffekt die π-Komponenten nicht in Erscheinung treten und die gleichstarken σ-Komponenten im Aufspaltungsbild diffus und nicht getrennt waren, wurde der Mittelwert 1,75 für die Berechnung von H zugrunde gelegt*. Aus einer analogen Messung, wie wir sie sogleich für die grüne Nordlichtlinie durchführen, ergab sich aus dem Interferenzbild von λ 4358,34 die magnetische Aufspaltung (von der Bildmitte gerechnet)

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\alpha}{2e} = 0{,}500\,\text{cm}^{-1}.$$

Andererseits ist für λ 4358,34

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_n} = 1{,}75.$$

Mithin

$$H = \frac{0{,}500}{1{,}75 \,.\, 4{,}7 \,.\, 10^{-5}} = 6080 \text{ Gauß}.$$

* λ 5460,74 ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$) hat einen noch komplizierteren Effekt als λ 4358,34 und wurde deshalb nicht verwendet.

Damit ist der aus der Formel berechnete gröbere Wert von Gauß auf den tatsächlichen Wert des Magnetfeldes korrigiert.

Nun wurde das Interferenzbild der grünen Nordlichtlinie ausgemessen (s. Fig. 4); zunächst das (äußere) Ringsystem, welches die kurzwelligere Zeemaneffektkomponente darstellt, dann das (innere) System, welches die langwelligere Komponente gibt. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Ausmessung des magnetisch zerlegten Ringsystems von λ 5577,35.

Äußeres System			Inneres System			Differenz
$f = 2$	$k = 1$	$a = 0{,}64$	$f' = 2$	$k' = 1$	$a' = 0{,}18$	$a - a' = 0{,}46$
3	1	0,63	3	1	0,18	0,45
4	1	0,64	4	1	0,18	0,46
3	2	0,62	3	2	0,19	0,43
4	2	0,64	4	2	0,19	0,45
5	2	0,62	5	2	0,19	0,43
4	3	0,65	4	3	0,19	0,46
5	3	0,63	5	3	0,18	0,45
6	3	0,63	6	3	0,19	0,44
5	4	0,61	5	4	0,19	0,42
6	4	0,63	6	4	0,20	0,43
7	4	0,64	7	4	0,20	0,44
6	5	0,63	6	5	0,21	0,42
7	5	0,65	7	5	0,21	0,44
8	5	0,66	8	5	0,22	0.44
7	6	0,68	7	6	0,23	0,45
8	6	0,69	8	6	0,23	0,46
8	7	0,70	8	7	0,25	0,45

Der Mittelwert ist

$$a - a' = \Delta a = 0{,}44.$$

Also ergibt sich

$$\Delta \nu = \frac{\Delta a}{2e} = \frac{0{,}44}{0{,}792} = 0{,}556\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Dies ist der Abstand der beiden äußeren Komponenten. Ihr Abstand von der Bildmitte

$$\Delta \nu = 0{,}278\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Wir geben $\Delta \nu$ in Bruchteilen der normalen Aufspaltung an und erhalten

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta \nu_n} = \frac{0{,}278}{4{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}08 \cdot 10^{3}} = 0{,}97.$$

Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit errechnet sich die Fehlergrenze zu etwa $\pm 0{,}07\,\mathrm{cm}^{-1}$. Damit ergibt sich die magnetische Aufspaltung der grünen Nordlichtlinie λ 5577,350 $\pm$ 0,005

$$\Delta\nu = 0{,}97 \pm 0{,}07,$$

d. h. innerhalb der Fehlergrenzen normale magnetische Aufspaltung. Ob die einzelnen Komponeten noch magnetische Feinstruktur haben, läßt sich aus dem Aufspaltungsbilde der Linie nicht entscheiden. Jedenfalls sind die Ringsysteme von λ 5577,350 ohne und mit Feld wesentlich schärfer als die von λ 4358,34, sodaß eine magnetische Feinstruktur der Komponenten als unwahrscheinlich betrachtet wird.

Die Deutung der Versuchsergebnisse.

Obwohl wir nunmehr die magnetische Aufspaltung der grünen Nordlichtlinie kennen, können wir zunächst nicht ihre Termkombination angeben, da es bekanntlich eine Reihe von Kombinationen gibt, deren σ-Komponenten im Magnetfeld normal aufgespalten sind. Um diese Zuordnung dennoch zu vollziehen, wollen wir zunächst ganz ohne Rücksicht auf das Ergebnis der Zeemaneffektmessung, auf Grund des Termsystems von Sauerstoff, die Möglichkeiten der Termkombinationen untersuchen, die zur grünen Nordlichtlinie Veranlassung geben können. Wir werden so vorgehen, daß wir diese Möglichkeiten durch Anwendung der Auswahlregeln mehr und mehr einzuschränken suchen und auf die übrigbleibenden wenigen Kombinationen das Ergebnis unserer Zeemaneffektmessung anwenden, wodurch wir in eindeutiger Weise auf diejenige Termkombination geführt werden, welche zur grünen Nordlichtlinie Veranlassung gibt.

Wir entwerfen zu dem Zwecke in bekannter Weise zunächst das theoretisch zu erwartende Termschema des Bogenspektrums vom Sauerstoff und vergleichen es mit den Ergebnissen der empirischen Termanalyse. Das Ergebnis zeigt Tabelle 2.

Die Elektronenkonfiguration $s^2p^3.2p$ gibt die tiefste Termgruppe $^3P, {}^1D, {}^1S$, wovon ^3P als Grundterm des Sauerstoffspektrums beobachtet ist und die Termwerte: $^3P_2 = 109833$, $^3P_1 = 109674$, $^3P_0 = 109607\,\mathrm{cm}^{-1}$ hat. Diese Termgruppe ist in Tabelle 2 mit I bezeichnet. Die nächsthöhere Gruppe II entsteht aus der Konfiguration $s^2p^3.ns$; $n \geqq 3$ und hat als tiefsten Term $3\,{}^5S$ bei $36067.7\,\mathrm{cm}^{-1}$. Die nächste Gruppe III, welche höhere Serienglieder der Gruppe I enthält, hat als tiefstes Niveau $^5P_3$ bei $23210\,\mathrm{cm}^{-1}$ und Gruppe IV aus der Anordnung $s^2p^3.nd$; $n \geqq 3$ besitzt als tiefsten Term $3\,{}^5D$ bei $12417.2\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Tabelle 2.
Theoretisches Termschema des Sauerstoffbogenspektrums.
(Vergleich mit der Erfahrung.)

O^+		O				
l	Term L	l	Term (ber.)	Term (beob.)	Termlage	Termgruppe
s^2p^3	$^4S_2$	$s^2p^3 \cdot 2p$	$^3P_{012}$	$^3P_{012}$	$2\,^3P_2 = 109833$ $2\,^3P_1 = 109674$ $2\,^3P_0 = 109607$	I
	$^2P_{12}$	„	$^1D_2 \quad ^1S_0$	$^1D_2 \quad ^1S_0$		
	$^4S_2$	$s^2p^3 \cdot ns;\ n \geqq 3$	$^5S_2 \quad ^3S_1$	$^5S_2 \quad ^3S_1$	$3\,^5S_2 = 36067{,}7$ $3\,^3S_1 = 33042{,}2$	II
	$^2D_{23}$	„	$^3D_{123} \; ^1D_2$			
	$^2P_{12}$	„	$^3P_{012} \; ^1P_1$			
	$^4S_2$	$s^2p^3 \cdot np;\ n \geqq 3$	$^5P_{123} \; ^3P_{012}$	$^5P_{123} \; ^3P_{012}$	$3\,^5P \backsim 23000$ $3\,^3P \backsim 21000$	III
	$^2D_{23}$	„	$^3F_{234} \; ^1F_3$ $^3D_{123} \; ^1D_2$ $^3P_{012} \; ^1P_1$			
	$^2P_{12}$	„	$^3D_{123} \; ^1D_2$ $^3P_{012} \; ^1P_1$ $^3S_1 \quad ^1S_0$			
	$^4S_2$	$s^2p^3 \cdot nd;\ n \geqq 3$	$^5D_{01234} \; ^3D_{123}$	$^5D_{01234} \; ^3D_{123}$	$3\,^5D \backsim 12400$ $3\,^3D \backsim 12300$	IV
	$^2D_{23}$	„	$^3G_{345} \; ^1G_4$ $^3F_{234} \; ^1F_3$ $^3D_{123} \; ^1D_2$ $^3P_{012} \; ^1P_1$ $^3S_1 \quad ^1S_0$			
	$^2P_{12}$	„	$^3F_{234} \; ^1F_3$ $^3D_{123} \; ^1D_2$ $^3P_{012} \; ^1P_1$			

Wir untersuchen die Kombinationsmöglichkeiten dieser Termgruppen unter Anwendung der Auswahlregel für l, nämlich, daß unter gewöhnlichen Entladungsbedingungen solche und nur solche Terme kombinieren, für die $\Sigma \Delta l$ eine ungerade Zahl ist. In unserem Falle, wo nur ein einziges Elektron an der Emission beteiligt ist, reduziert sich die Regel auf: $\Delta l =$ ungerade Zahl*. — Es kombinieren also die Termgruppen I und II. Sie geben Linien im weiten Ultraviolett (vgl. Tabelle 2), kommen also für die Deutung der grünen Nordlichtlinie nicht in Frage. Die Kombinationen der Gruppen I und IV genügen ebenfalls der Auswahlregel, kommen also ebenfalls für die Deutung unserer Linie nicht in Frage, da ihre Kombinationen im äußersten Ultraviolett liegen. — Ferner können

* L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **45**, 176, 1927.

kombinieren die Gruppe III mit den Gruppen II und IV. Diese Kombinationen sind die Serienlinien des sichtbaren Sauerstoff-Bogenspektrums. Von den theoretisch zu erwartenden Kombinationen der Gruppen II, III, IV, sind verhältnismäßig nur wenige Terme (die aus $^4S_2$ von O^+) mit ihren höheren Seriengliedern beobachtet; in diese Serien paßt aber unsere grüne Linie nicht hinein. Von den übrigen zu erwartenden Kombinationen der Gruppe III mit den Gruppen II und IV sind bisher keine Übergänge beobachtet. Sollte es möglich sein, diese Terme durch Wahl der Anregungsbedingungen in die Erscheinung treten zu lassen, so würde im Sauerstoffspektrum eine ganze Reihe neuer Linien auf einmal auftreten, weil die Anregungsbedingungen für die in ungefähr gleicher Termlage liegenden Gruppen im wesentlichen die gleichen sind; man sieht ein, daß es kaum möglich sein dürfte, eine einzeln persistente Linie, wie die grüne Nordlichtlinie, experimentell aus dieser Zahl auszusondern. Mithin kann man unsere Linie diesen Übergängen zwischen den bisher nicht beobachteten Termen der Gruppen II, III und IV ebenfalls nicht zuordnen. — Bleiben noch die Übergänge innerhalb der Gruppen I, II, III und IV übrig, also Kombinationen, die unter gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen nicht vorkommen, da die Terme innerhalb der einzelnen Gruppen metastabil sind, weil $\Delta l = 0$ ist. Übergänge innerhalb der Gruppe IV können zur grünen Nordlichtlinie keine Veranlassung geben, da das tiefste Niveau der Gruppe bei 12400 cm^{-1}, unsere Linie aber die Schwingungszahl 17925 cm^{-1} hat. Metastabile Übergänge innerhalb der Gruppe III kommen ebenfalls für die Deutung der grünen Linie nicht in Frage, erstens weil die Ergebnisse der praktischen Termanalyse zeigen, daß bei einer verhältnismäßig so hoch liegenden Gruppe wie dieser (tiefstes Niveau bei 23000 cm^{-1}), die Terme zu benachbart liegen, als daß ein Übergang von der Größe 17925 cm^{-1} zwischen ihnen vorkommen könnte, zweitens, weil wiederum eine ganze Reihe von Linien gleichzeitig auftreten würde, im Gegensatz zur Beobachtung. Auch kann die Linie nicht Übergängen innerhalb der Gruppe II zugeordnet werden. Wir haben in Tabelle 2 an die Terme die inneren Quantenzahlen angehängt, damit man sogleich ersehen kann, daß z. B. innerhalb der termarmen Gruppe II immer noch mehr als zehn metastabile Übergänge möglich sind, die wegen der ungefähren Gleichheit der Termlagen im sichtbaren Spektralgebiet erscheinen müßten, wenn die grüne Nordlichtlinie mit ihnen vergesellschaftet wäre. Das aber widerspricht der Beobachtung. Auch dürfte es durch die Wirksamkeit äußerer Bedingungen nicht möglich sein, aus diesen gleichartigen Kombinationen

eine einzelne auszusondern, vielmehr werden sich diese Terme durch das Auftreten von Liniengruppen bemerkbar machen. Bleiben also nur noch metastabile Übergänge innerhalb der Gruppe I, um den Ursprung der grünen Nordlichtlinie zu erklären.

Die Gruppe I aus der Anordnung $s^2p^3 . 2p$ hat infolge der Wirksamkeit des Paulischen Prinzips nur drei Terme, nämlich ^3P, ^1D, ^1S, von denen ^3P der „verkehrte" Grundterm des Spektrums mit den Aufspaltungen $\Delta P_{1,2} = 159\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\Delta P_{0,1} = 67\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist (vgl. Tabelle 2). Auf ^3P sollten nach einer bewährten spektroskopischen Regel folgen zunächst ^1D, dann ^1S, wobei der Abstand $^3P \rightarrow {}^1D$ kleiner zu erwarten ist als $^1D \rightarrow {}^1S$. Da bei Übergängen innerhalb der Gruppe I die Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl l durchbrochen wird, setzen wir von vornherein als möglich voraus, daß auch das Übergangsverbot für die innere Quantenzahl J seine Wirksamkeit verliert* und notieren nachstehend alle innerhalb dieser Gruppe möglichen Übergänge mit den zu erwartenden magnetischen Aufspaltungen:

$$^3P_2 - {}^1D_2 = (0{,}50\ \overline{1{,}00})\ 0{,}50\ \overline{1{,}00}\ 1{,}50\ 2{,}00,$$
$$^3P_1 - {}^1D_2 = (0{,}00\ 0{,}50)\ \overline{0{,}50}\ 1{,}00\ 1{,}50,$$
$$^3P_0 - {}^1D_2 = (0{,}00)\ 1{,}00,$$
$$^3P_2 - {}^1S_0 = (0{,}00)\ 1{,}50,$$
$$^3P_1 - {}^1S_0 = (0{,}00)\ 1{,}50,$$
$$^3P_0 - {}^1S_0 = (0{,}00)\ 0{,}00,$$
$$^1D_2 - {}^1S_0 = (0{,}00)\ 1{,}00.$$

Es gibt nur zwei Kombinationen mit normaler magnetischer Zerlegung, nämlich $^3P_0 - {}^1D_2$ und $^1D_2 - {}^1S_0$. Wir können sogleich eine dieser beiden Kombinationsmöglichkeiten ausschließen: $^3P_0 - {}^1D_2$. Angenommen, dieser Übergang ergäbe die grüne Nordlichtlinie, so müßten die wesentlich stärkeren Linien** $^3P_2 - {}^1D_2 = \lambda\ 5507$ und $^3P_1 - {}^1D_2 = \lambda\ 5556$ gleichzeitig mit der grünen Nordlichtlinie im Spektrum auftreten. Das aber widerspricht der Beobachtung. Also bleibt keine andere Möglichkeit, als die grüne Nordlichtlinie $\lambda\ 5577{,}350 \pm 0{,}005$ als Kombination $^1D_2 - {}^1S_0$ im Sauerstoffatom zu deuten oder, in vollständiger Termbezeichnung,

$$\underline{\lambda\ 5577{,}350 \pm 0{,}005 = 2p\,{}^1D_2 - 2p\,{}^1S_0.}$$

In dieser Deutung stellt sich die grüne Nordlichtlinie als ein Übergang dar, der sowohl den Auswahlregeln für die azimutale Quantenzahl als

* Wegen der Bezeichnungsweise vgl. L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **45**, 176, 1927.
** Vgl. S. 467.

auch der inneren Quantenzahl widerspricht, da $\Delta l = 0$ und $\Delta J = 0$ ist. Wir halten trotzdem an der hier gegebenen Deutung fest und stützen uns dabei des weiteren auf ein wichtiges Argument, welches kürzlich von J. S. Bowen* in einer bedeutsamen Untersuchung über den Ursprung gewisser Sternnebellinien geliefert worden ist. Es gelang Bowen, acht der stärkeren Linien, die bisher einem hypothetischen Element Nebulium

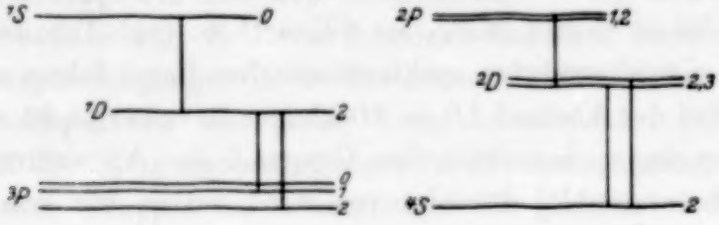


Fig. 5.

zugeschrieben wurden, als Übergang zwischen tiefliegenden, metastabilen Termen der Spektra von O III, O II und N II quantentheoretisch zu deuten, wie aus Fig. 5 hervorgeht.

O I, O III und N II		O II	
O I:	λ 5577,350 $= {}^1D_2 - {}^1S_0$,	O II:	λ 7326,2 $= {}^2D_{2,3} - {}^2P_{1,2}$,
O III:	λ 4362,54 $= {}^1D_2 - {}^1S_0$,		λ 3728,9 $= {}^4S_2 - {}^2D_3$,
	λ 4958,91 $= {}^3P_2 - {}^1D_2$,		λ 3726,1 $= {}^4S_3 - {}^2D_2$.
	λ 5006,84 $= {}^3P_1 - {}^1D_2$,		
N II:	λ 6548,1 $= {}^3P_2 - {}^1D_2$,		
	λ 6583,6 $= {}^3P_1 - {}^1D_2$,		

Die hier kombinierenden Terme ${}^3P$, ${}^1D$, ${}^1S$ von O III und N II bzw. ${}^4S$, ${}^2D$, ${}^2P$ von O II entsprechen der tiefliegenden Termgruppe I des Sauerstoffbogenspektrums (O I) mit den Termen ${}^3P$, ${}^1D$, ${}^1S$ (vgl. Tabelle 2); ihre Kombinationen** widersprechen der Auswahlregel für l und λ 4362,54 $= {}^1D_2 - {}^1S_0$ sogar den Regeln für l und J. Die Tatsache, daß solche „verbotenen" Kombinationen auftreten, scheint keinen Zweifel darüber zu lassen, daß prinzipiell alle nach dem Kombinationsprinzip überhaupt möglichen Übergänge unter Emission von Strahlung erfolgen können, wenn die dazu notwendigen äußeren Bedingungen erfüllt sind und man hat die Gültigkeit der Auswahlregeln in diesem Sinne aufzufassen.

---

* J. S. Bowen, Astrophys. Journ. **67**, 1, 1928; Nature **120**, 473, 1927.

** Die übrigen möglichen metastabilen Übergänge, also ${}^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$ von O III und wahrscheinlich ${}^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$ von N II, sowie ${}^4S - {}^2P_{1,2}$ von O II fallen unterhalb 3300 Å, können also in Sternnebeln nicht beobachtet werden.

In den Sternnebeln sind die äußeren Bedingungen, welche das Auftreten dieser „verbotenen" Linien begünstigen, vermutlich außerordentlich verminderter Druck*. So schätzt Bowen die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von Atomen in Sternnebeln auf 10^4 bis 10^7 sec, d. h. es findet praktisch überhaupt keine Energieübertragung durch Stöße zweiter Art statt, was zur Folge hat, daß alle angeregten Atome nach Ablauf ihrer natürlichen Verweilzeit unter Emission von Strahlung in energieärmere Zustände bzw. den Normalzustand zurückkehren. In dem Auftreten der grünen Sauerstofflinien im Nordlicht und am Nachthimmel und ihrer Deutung als Kombination $2p\,^1D_2 - 2p\,^1S_0$ kann man einen Hinweis dafür erblicken, daß der physikalische Zustand der obersten Atmosphärenschichten bezüglich der dort herrschenden Druckverhältnisse mit den Zuständen in den Sternnebeln vergleichbar ist.

Außer der grünen Nordlichtlinie sollten sowohl im Nordlicht als auch am Nachthimmel gleichzeitig mit der grünen Linie weitere Linien der Gruppen $^3P_{0,1,2} - {}^1D_2$ und $^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$ auftreten, deren ungefähre Lage im Spektrum man aus den Termabständen im Spektrum von O III abschätzen kann. Dazu machen wir die plausible Annahme, daß die Koppelungsverhältnisse im O III-Atom, welche die energetischen Abstände der Terme ^3P, ^1D, ^1S bedingen, sich bei der Anlagerung zweier Elektronen im O I-Atom so ändern werden, daß die korrespondierenden Abstände ^3P, ^1D, ^1S im O I-Spektrum zu denen im O III-Spektrum ungefähr proportional sind. Danach sollten Linien der Gruppe $^3P_{0,1,2} - {}^1D_2$ etwa bei λ 6384 Å erscheinen, während Linien der Gruppe $^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$ bei λ 2978 Å zu suchen seien. Natürlich wird man kaum erwarten können, alle drei Kombinationen jeder Gruppe zu finden. Die Übergänge $^3P_0 - {}^1D_2$ und $^3P_2 - {}^1S_0$ dürften wegen geringer Intensität kaum auffindbar sein. Intensiver sind die Kombinationen $^3P_1 - {}^1D_2$ und $^3P_1 - {}^1S_0$ zu erwarten, am stärksten jedoch werden die Linien $^3P_0 - {}^1S_0$ und vor allem $^3P_2 - {}^1D_2$ auftreten, da nach der Sommerfeldschen Intensitätsregel diejenigen Übergänge mit größter Intensität erscheinen, deren innere Quantenzahlen J sich im gleichen Sinne ändern, wie die azimutalen Quantenzahlen l, und die Intensität um so mehr abnimmt,

* Zu solchen äußeren Bedingungen gehört z. B. auch das Anlegen eines magnetischen Feldes, wie Paschen und Back in einer wichtigen Untersuchung (Physica **1**, 261, 1921, Nr. 8/10) gezeigt haben, bei denen es den Verfassern gelang, enge Liniengruppen magnetisch zu vervollständigen (Durchbrechung des Auswahlprinzips für innere Quantenzahlen).

je mehr die Art des Überganges in J von der von l abweicht. Für $^3P_2 - {}^1D_2$ und $^3P_0 - {}^1S_0$ ist $\Delta l = 0$ und $\Delta J = 0$.

In der Tat ist das Intensitätsverhältnis der im O III und N II von Bowen eingeordneten Nebenlinien das auf Grund der Intensitätsregel erwartete:

O III:	λ 5006,8 $= {}^3P_2 - {}^1D_2$	Relat. Int.	330,
	λ 4958,9 $= {}^3P_1 - {}^1D_2$	„ „	170,
	λ 4363,2 $= {}^1D_2 - {}^1S_0$	„ „	20,
N II:	λ 6583,6 $= {}^3P_2 - {}^1D_2$	„ „	19,
	λ 6548,1 $= {}^3P_1 - {}^1D_2$	„ „	6.

Es verdient bemerkt zu werden, daß inzwischen Kaplan* im Nachleuchten eines Gemisches von aktivem Stickstoff und Sauerstoff neben der grünen Linie λ 5577,35 eine rote Sauerstofflinie bei λ 6654,8 gefunden hat. Ob diese Linie tatsächlich eine Linie der Gruppe $^3P_{0,1,2} - {}^1D_2$ ist, muß sich erst zeigen. Es wäre sehr wichtig, nach den Übergängen $^3P_{0,1,2} - {}^1D_2$ und $^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$ sowohl in den Spektren des Nordlichtes, des Nachthimmels als auch im Entladungsrohr etwa in einem Argon-Sauerstoffgemisch zu suchen, um erstens die hier gegebene quantentheoretische Deutung der grünen Nordlichtlinie zu prüfen, zweitens, um die Lage des durch die Einordnung der grünen Linie gefundenen Singulettsystems des Sauerstoffspektrums gegen das bekannte Triplettsystem bzw. Quintettsystem festzulegen, drittens, um die Klassifizierung der Linie eventuell durch Kombinationsrelationen stützen zu können**, viertens, um die Anregungsspannung der Linie zu bestimmen.

In den oberen Atmosphärenschichten, in denen das Nordlicht entsteht, ist neben Sauerstoff auch Stickstoff vorhanden. Die spektroskopische Evidenz ist das Auftreten intensiver Stickstoffbanden im Spektrum des Nordlichtes. Die Dissoziationsenergie des O_2-Moleküls ist 7,1 Volt, die des N_2-Moleküls*** 11,4 Volt. Durch Lichtabsorption oder Elektronenstoß wird wenig N_2, jedoch viel O_2 dissoziiert. Deshalb

---

* J. Kaplan, Phys. Rev. **31**, 1126, 1928.

** Erwähnt sei noch, daß Hopfield im Sauerstoffspektrum (O I) zwei Linien λ 1217,62 und λ 999,47 gefunden hat, deren Schwingungsdifferenz $\Delta \nu = 17\,925{,}6$ mit der Schwingungszahl $\Delta \nu_{vac} = 17\,924{,}6$ der bekannten grünen Nordlichtlinie identisch zu sein scheint. Ob es sich hier um eine Kombinationsrelation handelt oder ob die Übereinstimmung nur zufällig ist, wird man erst entscheiden können, sobald das Singulettsystem von O I gegen das Triplett- bzw. Quintettsystem festgelegt ist durch Auffindung von Interkombinationen.

*** Nach neueren Untersuchungen von Gaviola scheint dieser Sponersche Wert (ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925) um mehrere Volt zu hoch zu sein.

werden in der oberen Atmosphäre relativ mehr N_2-Moleküle vorhanden sein als O_2-Moleküle, was sich im Spektrum des Nordlichts dadurch zeigt, daß die N_2-Banden dominieren und O_2-Banden nicht nachgewiesen sind. Dafür treten aber gewisse Sauerstoffatomlinien mit beträchtlicher Intensität auf, deren Ausgangsniveaus möglicherweise bei der Dissoziation des O_2-Moleküls in einem einzigen Akt angeregt werden. Stickstoffatome werden dagegen in geringerer Menge vorhanden sein, weil das N_2-Molekül persistenter gegen Dissoziation ist als das O_2-Molekül. Aber die Zahl der in metastabilen Zuständen sich befindenden Stickstoffatome mag genügen, um im Nordlichtspektrum auch die den metastabilen Übergängen in O I korrespondierenden Kombinationen in N I zu erzeugen, allerdings mit bedeutend verringerter Intensität.

Das N I-Spektrum hat als tiefliegende Termgruppe ^4S, ^2D, ^2P aus $s^2p^2.2p$ wie O II (vgl. Fig. 5). ^4S und ^2D sind von Hopfield* ermittelt und haben die Termwerte 117 353 und 98 100 cm^{-1}; demnach sollte das Dublett $^4S_{\frac{3}{2}} - {}^2D_{2,3}$ etwa bei λ 5193 zu erwarten sein. Im Nordlichtspektrum sind in dieser Gegend zwei schwache Linien gefunden, die bisher nicht identifiziert worden sind, nämlich λ 5176 und λ 5149**. Vielleicht rekrutieren sie das erwartete Stickstoffdublett. Eine bessere Übereinstimmung der Wellenlängen kann man kaum erwarten, da die Linien sicherlich sehr ungenau gemessen sind (vgl. Kaysers Angaben). Ihre Schwingungszahldifferenz beträgt 101 cm^{-1}. ^2D aus $s^2p^2.2p$ und ^2P aus $s^2p^2.s$ (Termwert 45 000 cm^{-1}) mit der Aufspaltung 83 cm^{-1}, gehen nach Hund zu den beiden Niveaus der Grenzen ^3P von N II, deren Aufspaltung nach Bowen*** 83 cm^{-1} beträgt. Aus der Analyse komplizierter Spektra aber weiß man, daß man bisweilen aus der gleichen Größenordnung der Aufspaltung auf Zugehörigkeit zur selben Grenze schließen darf. Deshalb scheint die Aufspaltung 101 cm^{-1} der beiden Nordlichtlinien für die hier vorgeschlagene Deutung zu sprechen. Es wäre interessant zu versuchen, die Kombinationen der tiefliegenden, metastabilen Stickstoffterme ^4S, ^2D, ^2P im Laboratorium zu erzeugen.

Zusammenfassend führt die vorliegende Untersuchung zu dem Ergebnis, daß die grüne Nordlichtlinie λ 5577,350 $\pm$ 0,005 als Übergang zwischen zwei tiefliegenden, metastabilen Singulettermen $2p\,{}^1D_2$ und

---

* J. J. Hopfield, Phys. Rev. **29**, 923, 1927 (kurzer Sitzungsbericht). Der Wert 98 100 cm^{-1} ist wahrscheinlich nicht sehr genau, da nur drei Serienglieder zu seiner Berechnung zur Verfügung standen.

** Vgl. Kaysers Handbuch **5**, 56.

*** J. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 239, 1927.

$2p\,{}^1S_0$ des Sauerstoffbogenspektrums quantentheoretisch zu deuten ist. Auf Grund dieser Einordnung der Linie (kleine Ausgangsspannung, geringe Übergangswahrscheinlichkeit) versteht man die bisher sehr merkwürdige und oft diskutierte Tatsache, warum sowohl im Nordlicht als auch am Nachthimmel diese Sauerstofflinie mit überragender Intensität auftritt, während unter gewöhnlichen Entladungsbedingungen im Sauerstoff im Laboratorium dieselbe überhaupt nicht oder doch nur sehr schwach beobachtet wird, während gleichzeitig andere bekannte Serienlinien des Spektrums von O mit großer Intensität erscheinen, die im Nordlicht und in der Strahlung des Nachthimmels fehlen.

Dem Präsidenten des Institute of Physical und Chemical Research in Tokyo, Herrn Viscount M. Okochi sowie Herrn Prof. H. Nagaoka, bin ich für die hochherzige Einladung ins Institut und die Überlassung aller wünschbaren Arbeitsmittel zu größtem Danke verpflichtet. Herr Dr. T. Futagami hat mich mehrere Monate lang bei der Ausführung der experimentellen Arbeiten unterstützt und mir durch seine Sprachkenntnisse den Verkehr mit dem Institutspersonal erleichtert. Herrn Dr. Mishima danke ich für gelegentliche freundliche Unterstützung. — Die Untersuchung wurde im Winter 1927/28 ausgeführt, ihre Niederschrift erfolgte nach meiner Rückkehr ins Göttinger Physikalische Institut.

Göttingen, im Juli 1928.

Das Spektrum von Al im extremen Ultraviolett.

Von **Erik Ekefors** in Upsala.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1928.)

Mittels eines 1-m-Vakuumspektrographen, der hier beschrieben ist, ist das Spektrum von Al im extremen Ultraviolett untersucht worden. Einige Linien von Al II und Al III zwischen 480 und 1300 Å.-E. sind identifiziert und die Termwerte $6s$, $7s$, $6p$ und $7p$ für Al III berechnet.

Einleitung. Im Jahre 1924 wurden von Millikan und Bowen* systematische Messungen über Spektren von 20 leichten Elementen, darunter Al, publiziert. Die Tabelle für Al umfaßt 136,6 bis 1862,7 Å.-E. Hier haben die Verfasser gewisse von Paschen** vorausgesagte Linien identifiziert. Paschen hatte nämlich kurz vorher das Termsystem von Al III ausgearbeitet.

Die einzigen Messungen über das Spektrum von Al im extremen Ultraviolett, die seitdem ausgeführt worden sind, sind die von Bowen und Ingram***. Ihre Messungen sind in höheren Ordnungen gemacht worden und gestatten somit direkte Vergleichung mit Standardlinien des Eisenspektrums im sichtbaren Gebiet. Die ausgemessenen Wellenlängen liegen zwischen 1352,857 und 1990,534 Å.-E. (hier werden nur die Al-Linien besprochen). Die durchschnittliche Genauigkeit beträgt 0,02 Å.-E. Die Genauigkeit wird natürlich größer, wenn man in höheren Ordnungen arbeitet, aber gleichzeitig wird es schwieriger, die Linien zu identifizieren.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit einem im hiesigen Institut im Sommer 1927 gebauten 1 m-Vakuumspektrographen ausgeführt. Aufnahmen der Vakuumfunkspektren verschiedener Metalle sind gemacht, wobei das Spektrum von Al mehr eingehend studiert worden ist. Genaue Messungen liegen im Gebiet 420 bis 1860 Å.-E. vor. Bei einigen Aufnahmen ist das Spektrum bis etwa 320 Å.-E. wahrnehmbar; hier sind die Linien aber schwach und recht diffus, und genaue Messungen in diesem Gebiet sind noch nicht gemacht.

Die Messungen sind in der ersten Ordnung ausgeführt. Die Genauigkeit dürfte ungefähr ebenso groß sein wie die von Bowen und Ingram.

---

* R. A. Millikan und I. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **23**, 1, 1924.

** F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **71**, 152, 1923.

*** I. S. Bowen und S. B. Ingram, Phys. Rev. (2) **28**, 444, 1926.

Der Vakuumspektrograph. Im Jahre 1926 wurde im hiesigen Institut ein 6 m-Vakuumspektrograph mit ungefähr derselben Montierung, wie die vorher von Eagle* benutzte, gebaut. Der neue Apparat ist auf Grund der Erfahrungen mit diesem Instrument gebaut worden. In gewissen Hinsichten stimmt er mit einem von L. und E. Bloch** 1926 beschriebenen Spektrographen überein. Wie bei diesem letztgenannten liegen Spalt und Platte nicht längs des Rowlandkreises (Fig. 1). Diese Anordnung scheint keine Verschlechterung der Schärfe der Spektrallinien herbeizuführen und ist in technischer Hinsicht bequemer als die sonst gebrauchte mit Spalt und Platte längs des Rowlandkreises.

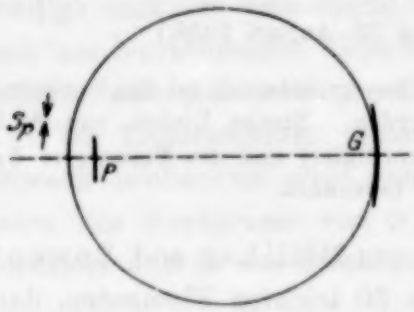


Fig. 1.

Das Gitter, von National Physical Laboratory in London, ist aus Spiegelmetall, leicht geritzt, Krümmungsradius $R = 1$ m, 571 Striche

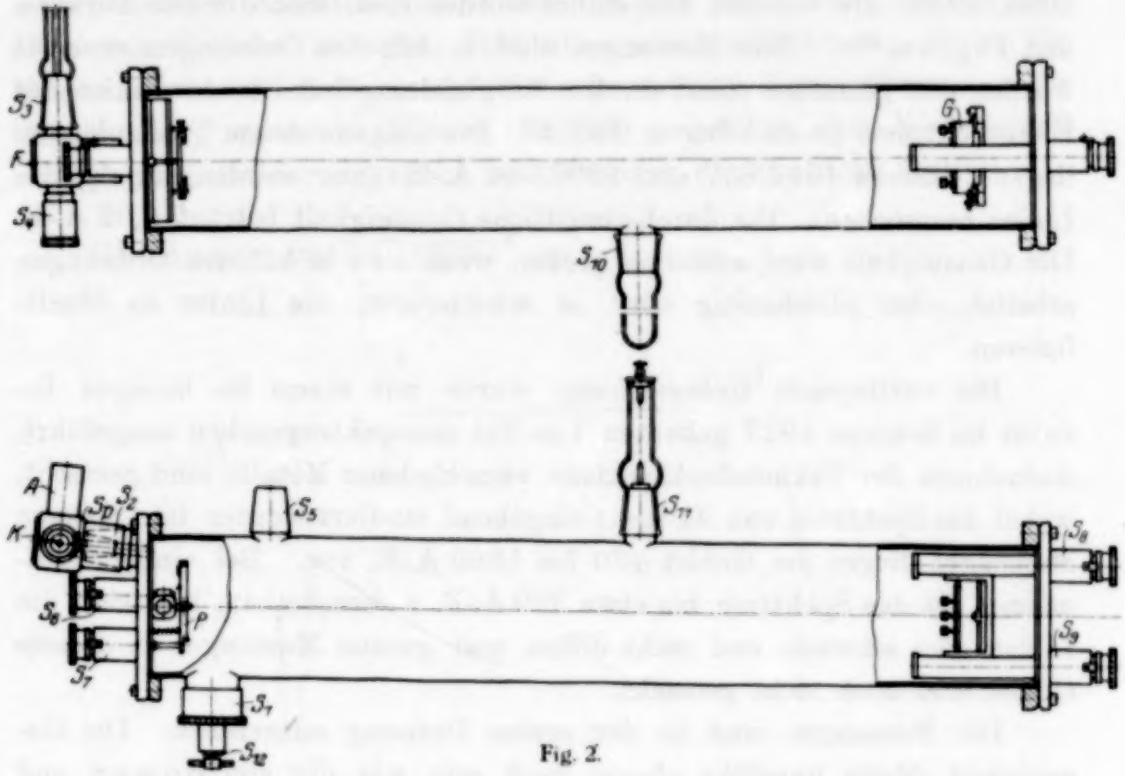


Fig. 2.

pro Millimeter und geritzte Fläche 35×50 mm, Dispersion $= 18$ Å.-E. pro Millimeter.

* A. Eagle, Astrophys. Journ. **31**, 120, 1910.
** L. und E. Bloch, Rev. d'Opt. **5**, 63, 1926.

Der Spektrograph (Fig. 2) besteht zum Hauptteil aus einem etwa 1 m langen Stahlrohr mit einem inneren Durchmesser von 140 mm und einer Dicke von 4,5 mm. An den Enden ist das Rohr mit Flanschen aus Messing, die angelötet sind, versehen. Gitter *G*, Spalt *Sp*, Funkkammer *K* und Plattenhalter *P* sind auf die quadratischen Endplatten, welche mit vier Schrauben an die Flanschen befestigt sind, montiert. Gedichtet wird auf folgende Weise: ein Streifen Picein wird zwischen Flansch und Platte eingelegt und hiernach zieht man die Schrauben während Erwärmung des Ganzen an. Durch den konischen Schliff S_1 wird die Platte eingeführt. S_5 und *A* sind Anschlüsse zur Pumpe. Mitten auf dem Rohre befindet sich ein Schliff S_{10} mit Trockenmittel P_2O_5 und einem Entladungsrohr (bei S_{11}) zur Prüfung des Vakuums.

Die Funkkammer *K* (Fig. 3) besteht aus einem durchbohrten Messingkubus mit Ansatzrohren und ist schräg eingerichtet, so daß ihre Achse durch den Mittelpunkt des Gitters geht. Die obere Elektrode ist durch einen Glasschliff S_3 isoliert, die untere ist geerdet und durch Drehung des Metallschliffes S_4 in vertikaler Richtung verstellbar. Der äußere Konus ist mit einem oben geschnittenen Zapfen versehen. Die Hülse, die die Elektrode trägt, hat eine längsgehende Rinne für den Stift *s*, welche Anordnung zur Folge hat, daß bei Drehung des äußeren Konus die Hülse nicht gedreht wird, sondern nur die gewünschte vertikale Bewegung ausführt. *K* ist mit dem Spektrographen durch den konischen Schliff S_2 vereint. Dieser und der Schliff bei S_5 sind nicht, wie die übrigen, mit Ramsayfett gedichtet, sondern mit Picein während Erwärmung.

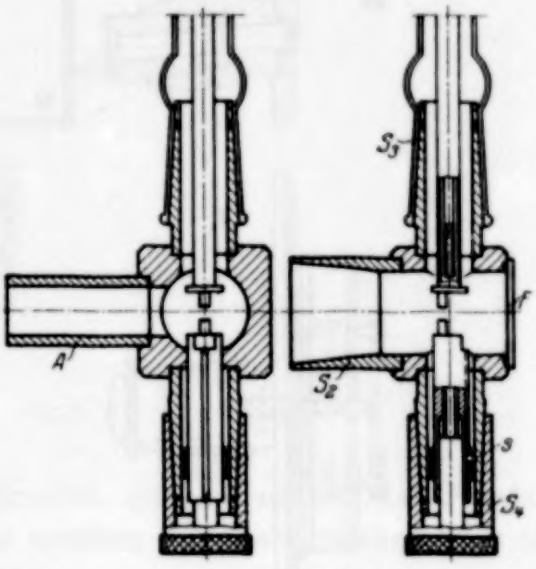


Fig. 3.

Der Spalt *Sp* ist vertikal, etwa 8 mm von den exzentrisch angebrachten Elektroden entfernt.

Der Plattenhalter (Fig. 4) ist um eine vertikale, durch die Schichtfläche gehende Achse drehbar, und die Einstellung geschieht von außen mit Hilfe der Schraube *a* und des Konus S_7. Der Messingzylinder *C* mit der Kassette kann mittels des Zahnstangengetriebes bei *D* durch

Drehung des Konus S_6 auf- und abwärts bewegt werden, somit sind mehrere Aufnahmen auf derselben Platte möglich.

Der Gitterhalter (Fig. 5) ist längs zweier Führungsleisten beweglich und ist mittels eines doppelten Schneckengetriebes durch Drehung der beiden Konusse S_8 und S_9 von außen verstellbar. Hierdurch wird sowohl

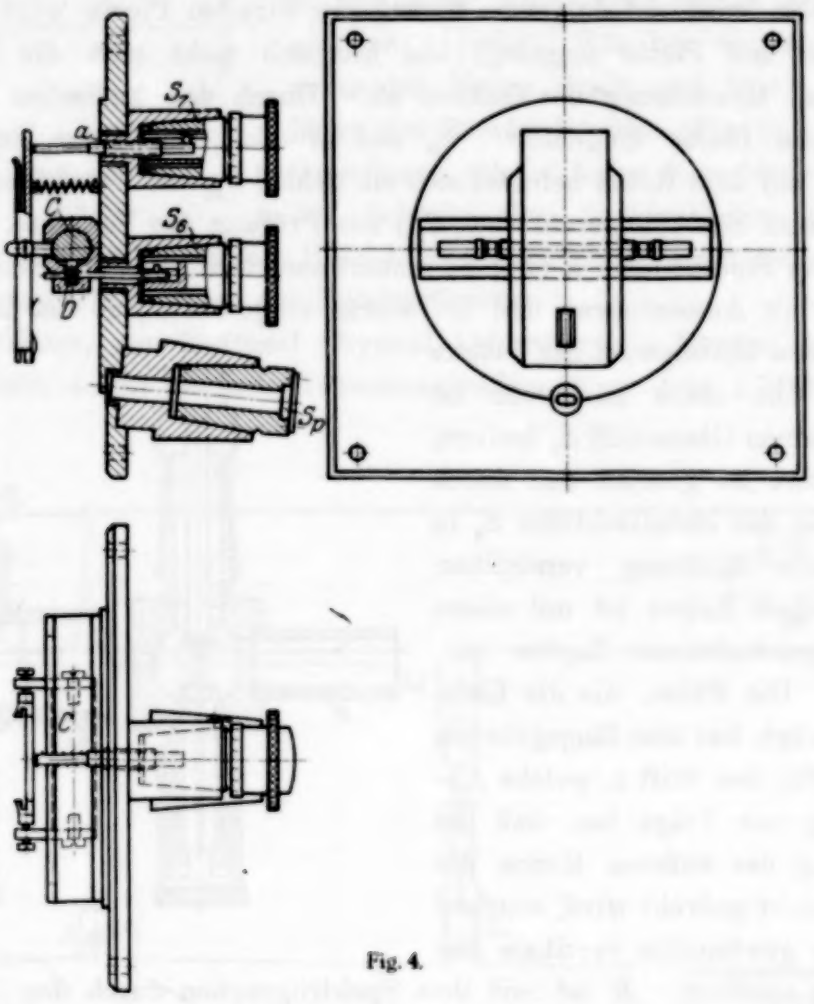


Fig. 4.

Längsverschiebung als auch Drehung des Gitters möglich. Übrigens gibt es gewöhnliche Justierungsanordnungen. Die Gitterstriche sind vertikal.

Die inneren Teile des Spektrographen sind geschwärzt, und ein System von Blenden ist eingebaut.

Der Vakuumfunke kann durch ein Fenster F der Funkkammer beobachtet werden. Elektrodenabstand gewöhnlich $=$ 0,1 bis 0,05 mm. Die Zerstäubung der Metallspitzen ist sehr stark, weshalb das Fenster oft gereinigt werden muß. F besteht deswegen aus einer leicht abnehmbaren

plangeschliffenen Glasscheibe, mit Ramsayfett gedichtet. Auch der Spalt (0,04 bis 0,02 mm Spaltweite) ist der Zerstäubung ausgesetzt und soll

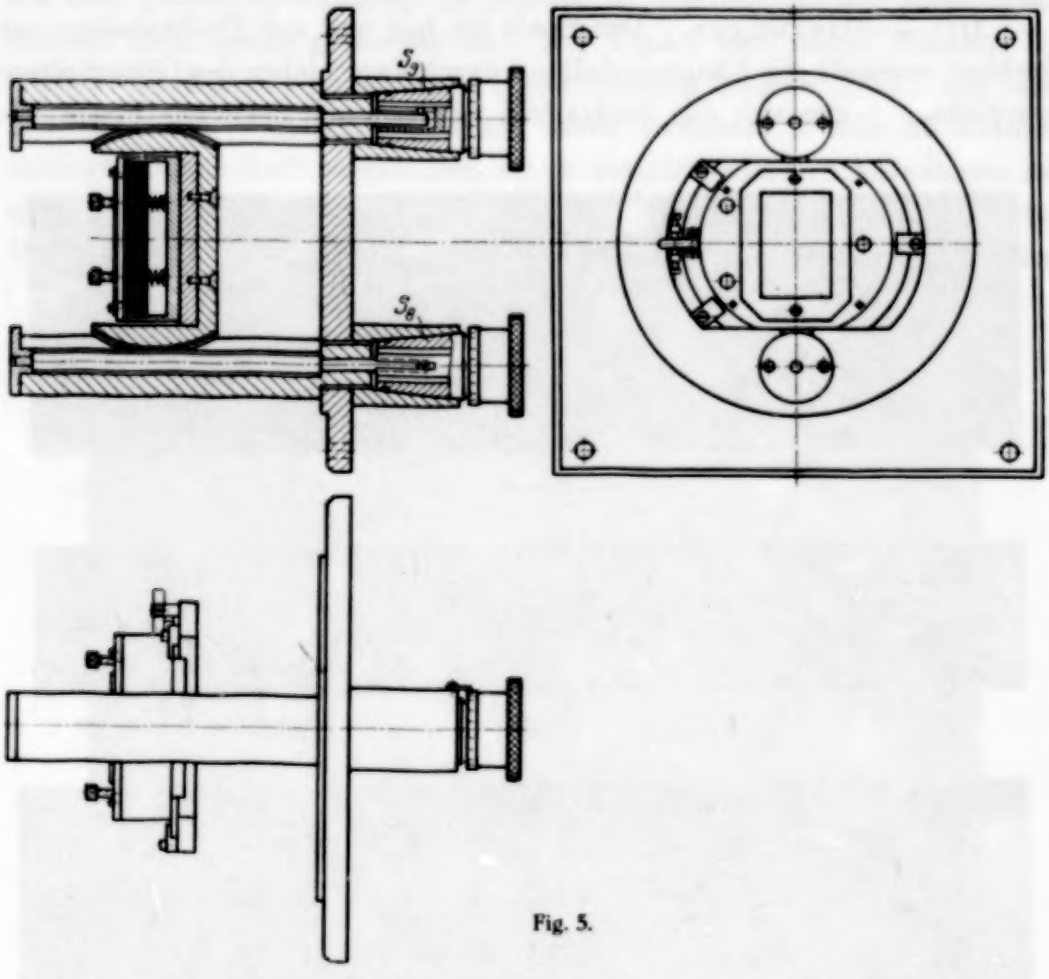


Fig. 5.

folglich für Reinigung leicht zugänglich sein. Nachdem das Fenster weggenommen ist, kann man ohne weiteres den Spalt losschrauben und entfernen. Besondere Kühlung der beiden Elektroden hat sich nicht als notwendig erwiesen, der Messingkubus aber, der den Hauptteil der Funkkammer bildet, ist mit Wasserkühlung versehen.

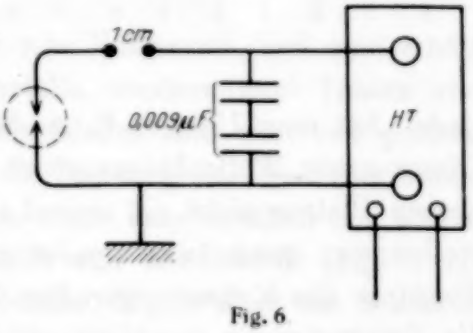


Fig. 6

Die Hochspannungsquelle. Als Spannungsquelle dient ein Hochspannungstransformator HT (Fig. 6), mit Wechselstrom (140 Volt, 50 Perioden) betrieben. Auf der Hochspannungsseite ist der eine Pol geerdet. Eine Kapazität von 0,009 μF ist parallel und ein Luftfunke von 1 cm in

Reihe mit dem Vakuumfunken geschaltet*. Hochspannung 30000 eff. Volt und primäre Stromstärke 5 bis 10 Amp. Die Hochspannung wird durch einen Schaltungstisch mit einem Autotransformator reguliert.

Die Justierungen. Der Spalt ist fest und der Plattenhalter nur drehbar, weshalb die Längseinstellung durch Verschieben des Gitterhalters geschieht. Wenn sich das Zentralbild an der einen Seite der Platte be-

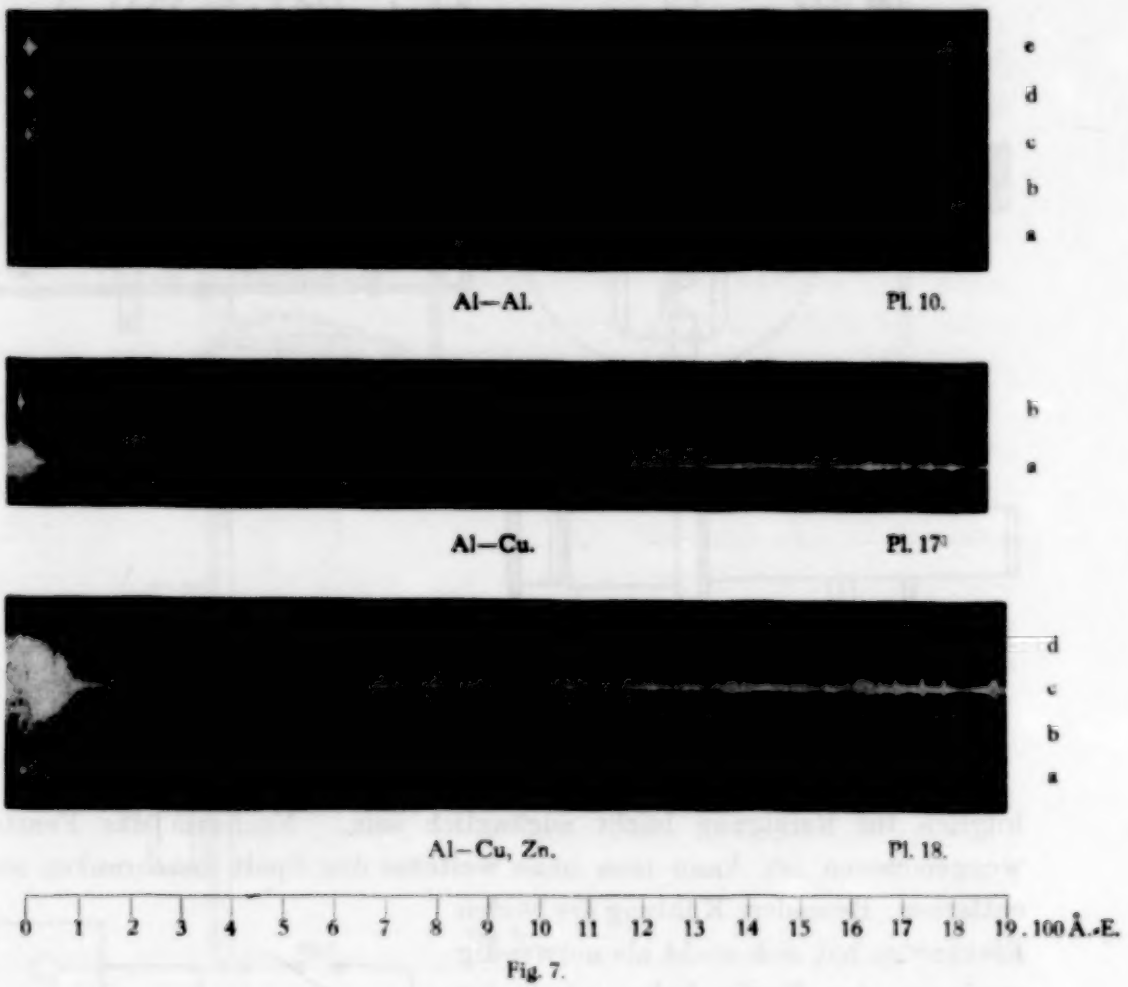


Fig. 7.

findet, hat man 1900 Å.-E. an der anderen. Plattengröße 45 × 108 mm. Dieses ganze Wellenlängengebiet (0 bis 1900 Å.-E.) läßt sich jedoch mit ebenen Platten nicht auf einmal scharf erhalten, wohl aber bei zwei Einstellungen; demzufolge wendet man mit Vorteil ebene Platten an. Die Kenntnis des Krümmungsradius R reicht zur groben Einjustierung aus; die Feinjustierung geschieht mit Hilfe von Probeaufnahmen.

---

* I. S. Bowen, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 89, 1926.

Die Aufnahmen. Nach genügendem Pumpen wird die Hochspannung angelegt und der Konus der unteren Elektrode, die zusammen mit dem ganzen Spektrographen geerdet ist, gedreht, bis der Elektrodenabstand klein genug geworden ist. Der Funke wird einige Minuten betrieben, wonach eine gleich lange Unterbrechung zwecks Abkühlung usw. Die effektiven Exponierungszeiten haben zwischen 2 und 25 Minuten variiert. Ohne Luft einzulassen, ist es möglich, mehrere Aufnahmen auf einer Platte zu erhalten. Nur wenn man beabsichtigt, die kürzesten Wellenlängen zu erreichen, sind lange Exponierungen erforderlich. Dann

Fig. 8.

werden die übrigen Teile des Spektrums überexponiert und somit zu genauen Messungen nicht geeignet. Die benutzten Schumannplatten waren von A. Hilger, London, bezogen.

Diese Spektren sind im allgemeinen sehr linienreich, und man erhält nicht nur die Spektren der Elektrodenmetalle, sondern auch Linien von O, H, C und anderen Elementen. Solche Linien sind aber von großem Wert als Standardlinien, obgleich sie die Deutung der Spektrogramme erschweren. Auf beinahe allen Platten sieht man deutlich die beiden ersten Linien der Lymanserie, λ 1215,68 und λ 1025,73 (Fig. 7, H_1 und H_2), die zu den längeren Linien gehören. Fig. 8 zeigt das bekannte Multiplett bei λ 834 in 45facher Vergrößerung.

Die Messungen. Die Platten wurden in einem Gaertnerschen Komparator ausgemessen. Standardlinien:

1. Die H-Linien λ 1215,68 und λ 1025,73;
2. die vorhergenannten von Bowen und Ingram*, C, O und Al;
3. die von Bowen**, O.

Genaue Wellenlängenwerte wurden zunächst bei Annahme normaler Dispersion berechnet, wobei also lineare Interpolation zwischen zwei geeigneten Standardlinien stattfindet. Durch Einführung der Differenz zwischen Standardwert und so berechneter zugehöriger Wellenlänge als Ordinate in ein Diagramm erhält man eine parabelähnliche Korrektionskurve (Fig. 9). Bei den Spektrogrammen, die sich auf das kürzeste

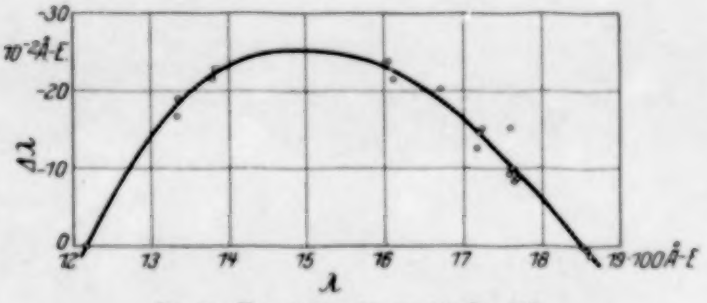


Fig. 9. Korrektionskurve für Pl. 17 b.

Wellenlängengebiet beziehen, findet Interpolation zwischen dem Zentralbild und einer geeigneten Standardlinie statt. Die Korrektionskurve muß hier durch den Punkt $\lambda = 0$, $\Delta\lambda = 0$ gehen.

Der Fehler der Wellenlängenbestimmungen dürfte durchschnittlich $\pm$ 0,03 Å.-E. sein.

Das Auflösungsvermögen ist gut; z. B. kann man das Al-Dublett bei λ 696, wo der Abstand 0,6 Å.-E. beträgt, leicht trennen. In einem Falle ist eine Dublettdifferenz 0,3 Å.-E. beobachtet worden.

Resultate. Hier wird über die erste Bearbeitung des Beobachtungsmaterials berichtet, die zur Identifizierung gewisser Linien von Al II und Al III nebst Berechnung entsprechender Termwerte geführt hat.

Die mitgeteilten Wellenlängen sind aus den folgenden drei Spektrogrammen gemessen:

1. Platte 10c: Exponierungszeit 5 Minuten, 458—1100 Å.-E.
2. „ 17a: „ 10 „ 420—1100 „
3. „ 17b: „ 2 „ 977—1860 „

Im ersten Falle waren die beiden Elektroden aus Al, in den anderen Fällen die eine aus Al und die andere aus Cu. Spaltweite 0,04 mm. Alle Wellenlängen in internationalen Å.-E., Vakuum.

* I. S. Bowen und S. B. Ingram, l. c.
** I. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **29**, 231, 1927.

In der Tabelle 1 sind die Linien von Al III, die in Paschens Termschema* eingepaßt werden konnten, zusammengestellt. Einige von ihm vorausgesagte Linien sind zum ersten Male beobachtet worden und auch andere, welche die Berechnung neuer Terme, nämlich $6s$, $7s$, $6p$ und $7p$, ermöglicht haben.

Tabelle 1.

Int.	$\lambda_{obs.}$	$\nu_{obs.}$	$\lambda_{ber.\ P.}$	$\lambda_{obs.\ M.\ B.}$	$\lambda_{obs.\ B.\ I.}$	Komb.
1	486,95	205 360	—	—	—	$3s - 7p$
4	511,215	195 612,4	—	—	—	$3s - 6p$
7	560,390	178 447,2	560,381	—	—	$3s - 5p$
5	695,817	143 716,0	695,834	695,9	—	$3s - 4p_1$
4	696,212	143 634,4	696,222		—	$3s - 4p_2$
10	1854,715	53 916,6	1854,672	1854,7	1854,715	$3s - 3p_1$
10	1862,749	53 684,1	1862,895	1862,7	1862,775	$3s - 3p_2$
1	670,144	149 221,7	—	—	—	$3p_2 - 7s$
2	671,198	148 987,3	—	—	—	$3p_1 - 7s$
2	725,716	137 795,0	—	—	—	$3p_2 - 6s$
3	726,948	137 561,4		—	—	$3p_1 - 6s$
4	855,040	116 953,6	855,019	856,9	—	$3p_2 - 5s$
5	856,768	116 717,7	856,762		—	$3p_1 - 5s$
6	1379,670	72 481,1	1379,640	1379,7	1379,675	$3p_2 - 4s$
8	1384,144	72 246,8	1384,185	1384,5	1384,140	$3p_1 - 4s$
4	892,056	112 100,6	892,013	—	—	$3p_2 - 4d$
5	893,905	111 868,7	893,911	—	—	$3p_1 - 4d$
7	1605,776	62 275,2	1605,719	1605,9	1605,764	$3p_2 - 3d$
9	1611,849	62 040,6	1611,938	1612,0	1611,858	$3p_1 - 3d$
0 d	1162,66	86 010,0	1162,62	—	—	$3d - 6f$
2 d	1352,92	73 914,2	1352,83	1353,0	1352,857	$3d - 5f$

Die vierte Spalte enthält die von Paschen berechneten Wellenlängen, die fünfte die von Millikan und Bowen 1924 publizierten, und schließlich die sechste die von Bowen und Ingram (1926).

Einige der Serienlinien in der zweiten Spalte sind Standardlinien; hier sind jedoch nicht die ursprünglichen Standardwerte gegeben, sondern die mit Hilfe der Korrektionskurven ausgeglichenen Werte. λ 486,95 und λ 511,215 sind auch in zweiter Ordnung beobachtet worden.

Berechnung der Differenzen $3p_2 - 3p_1$. Die Tabelle 2 gibt Werte von $3p_2 - 3p_1$, die aus der Tabelle 1 entnommen sind. Die eingeklammerten Zahlen geben berechnete Gewichte an.

$$\text{Mittelwert: } 3p_2 - 3p_1 = 234{,}0.$$

Dieser stimmt gut mit einem früher von Bowen und Millikan** berechneten Wert 234,00 überein.

* F. Paschen, l. c.

** I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **25**, 295, 1925.

Berechnung von $6s$, $7s$, $6p$ und $7p$. Bei Paschen ist die Differenz $3p_2 - 3p_1 = 238{,}0$; im folgenden sind ausgeglichene Werte der Terme $3p_2$ und $3p_1$ benutzt: $3p_2 = 175\,770{,}7$ und $3p_1 = 175\,536{,}6$.

Tabelle 2.

$3p_2 - 3p_1$	Kombination
232,5 (1)	$3s - 3p_{12}$
234,4 (1)	$3p_{12} - 7s$
233,6 (1)	$3p_{12} - 6s$
235,9 (1)	$3p_{12} - 5s$
234,3 (3)	$3p_{12} - 4s$
231,9 (1)	$3p_{12} - 4d$
234,6 (2)	$3p_{12} - 3d$

Das Dublett $3p_{12} - 6s$ gibt $6s = 37\,975{,}2$

$6s = 37\,975{,}7$

$6s = 37\,975{,}5.$

Das Dublett $3p_{12} - 7s$ gibt $7s = 26\,549{,}3$

$7s = 26\,549{,}0$

$7s = 26\,549{,}2,$

$3s - 6p$ gibt . . . . . $6p = 33\,841{,}6,$

$3s - 7p$ gibt . . . . . $7p = 24\,094.$

Diese Termwerte schließen sich gut den entsprechenden Termserien an.

Auch einige Linien, die dem Spektrum von Al II gehören, u. a. ein von Paschen* vorausgesagtes Triplett, $3p_{123} - 5s$, sind beobachtet:

$\lambda_{obs.}$	$\lambda_{ber.\ P.}$	Kombination
1209,32	1209,22	$3p_3 - 5s$
1210,4	1210,13	$3p_2 - 5s$
1212,01	1211,97	$3p_1 - 5s$

Die mittlere Linie ist recht diffus, wahrscheinlich von einer anderen Linie beeinflußt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, möchte ich hier für sein großes Wohlwollen und Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank sagen.

Upsala, Physikalisches Institut, August 1928.

* F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **71**, 537, 1923.

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung. Osram-Konzern, Berlin O 17.)

Die Kristallstruktur und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide*.

Von **Karl Becker.**

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 13. August 1928.)

Es wird die Kristallstruktur und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide röntgenographisch bestimmt.

Eine röntgenographische Untersuchung des Systems W—C rührt von Westgren und Phragmen** her. Sie untersuchten eine Legierung mit 34 Atomprozent C, entsprechend der Zusammensetzung W_2C und fanden, daß das Röntgenogramm sich am besten so deuten ließ, daß ein Metall von hexagonal dichtester Kugelpackung zugrunde liegt. Sie deuteten deshalb das Carbid W_2C als eine feste Lösung, bei welcher die Wolframatome hexagonal dichteste Packung besitzen, und die Kohlenstoffatome regellos in das Gitter eintreten sollen.

Daß W_2C keine feste Lösung, sondern eine wohldefinierte chemische Verbindung darstellt, ließen seine sämtlichen chemischen Eigenschaften vermuten***. Außerdem ist aber zu berücksichtigen, daß bei dem großen Unterschied der Elektronenzahlen des Wolframs und des Kohlenstoffs (74:6) naturgemäß das Reflexionsvermögen des C gegenüber dem Wolfram fast vollständig verschwinden muß.

Wenn also beispielsweise W_2C hexagonal mit den Atomkoordinaten $C\,(000)$, $W\,(\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4})$ $(\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4})$ kristallisieren würde, dann würden die Wolframatome in dieser Verbindung auch ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter besitzen. Daß tatsächlich eine Gittertype mit den genannten Atomkoordinaten vorliegt, wobei die W-Atome eine geringe Abweichung von hexagonal dichtester Packung besitzen, soll die folgende Auswertung unseres Röntgenogramms zeigen. Im Gegensatz zu Westgren und Phragmen, welche mit unfiltrierter Eisenstrahlung arbeiteten, haben

---

* Die chemische, metallographische und elektrische Untersuchung des Systems W—C ist in der ZS. f. Metallkde. (im Druck) und in der ZS. f. Elektrochemie **34**, 640, 1928 veröffentlicht. Dort ist auch die Methode zur Herstellung von Carbiddrähten, wie sie in der vorliegenden Arbeit zwecks Debye-Scherreraufnahmen verwendet wurden, angegeben.

** Westgren und Phragmen, ZS. f. anorg. Chem. **156**, 27, 1926.

*** Vgl. K. Becker und R. Hölbling, ZS. f. angew. Chem. **40**, 512, 1927.

wir Kupferstrahlung unter Filtrierung der β-Linien mittels einer Ni-Folie verwendet, da in diesem Falle eine größere Anzahl Netzebenen mit höheren Indizes sichtbar gemacht werden kann. In Tabelle 1 ist das

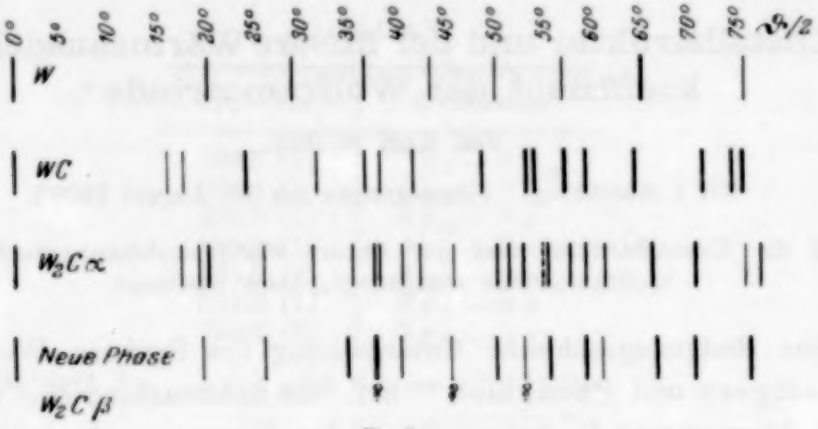


Fig. 1.

Röntgenogramm des α-W_2C wiedergegeben, in Fig. 1 sind die Debye-Scherrer-Röntgenogramme der Wolframcarbide schematisch dargestellt.

Tabelle 1. α-W_2C.

J	$\delta/2$	sin $\delta/2$ gem.	$h\,k\,l$	sin $\delta/2$ ber.
m	17,5	0,301	100	0,297
m	19.35	0,331	002	0,327
st	20,1	0,344	101	0,338
m—st	26,0	0,438	102	0,439
st	31,1	0,517	110	0,514
m—st	35,1	0,576	103	0,573
st	37,4	0,607	112	0,607
st	37,9	0,614	201	0,614
m	40,5	0,649	004	0,651
m	42,3	0,673	202	0,675
s s	45,0	0,707	113	0,709
m	45,8	0,717	104	0,716
st	50,1	0,767	203	0,767
m	51,5	0,783	210	0,783
st	53,0	0,799	211	0,801
m	55,5	0,824	114	0,828
m—st	57,8	0,846	212	0,850
m—st	59,6	0,863	105	0,868
m	61,5	0,879	204	0,880
m—st	62,7	0,888	300	0,890
s st	67,3	0,922	213	0,925
s st	70,8	0,944	302	0,946
s	75,9	0,970	115	0,965
m	77,5	0,976	006	0,980

J = Intensität; *m* = mittel; *st* = stark; *s* = schwach; *s s* = sehr schwach; *s st* = sehr stark; gem. = gemessene Werte von sin $\delta/2$; ber. = berechnete Werte von sin $\delta/2$.

Das Röntgenogramm stimmt im wesentlichen mit jenem von Westgren und Phragmen überein, wenn man die Werte für Eisenstrahlung auf Kupferstrahlung umrechnet. Auch die daraus folgende Abmessung des Elementarparallelepipeds ist mit den von Westgren und Phragmen angegebenen Werten identisch, doch muß die Festlegung der Atomkoordinaten eine Änderung erfahren.

Sämtliche gemessenen Interferenzen lassen sich durch die quadratische Form

$$\sin^2 \delta/2 = 0{,}0875\ (h^2 + k^2 + h\,k) + 0{,}0266\,l^2$$

beschreiben, woraus die Kantenlänge des hexagonalen Elementarparallelepipeds $a = 2{,}99$, $c = 4{,}71$ Å, $c/a = 1{,}575$ folgt. Das Elementarparallelepiped enthält 1 W_2C-Molekül. Die röntgenographisch berechnete Dichte beträgt 17,15, der pyknometrisch gemessene Wert 16,9.

Bei Betrachtung von Tabelle 1 ist ersichtlich, daß zwei sehr schwache Linien auftreten, deren Intensität bei hexagonal dichtester Kugelpackung Null sein müßte. Es sind dies die Linien, welche wir mit (113) und (115) indiziert haben. Dieser Befund spricht dafür, daß eine kleine Abweichung von hexagonal dichtester Kugelpackung in Richtung der C-Achse vorliegt. Die Atomkoordinaten des α-W_2C sind also: C (000), W ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{4} + p$), ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{3}{4} - p$). Der Parameter p, welcher die Abweichung von der hexagonal dichtesten Packung in Richtung der C-Achse diskutiert, ist aus dem Strukturfaktor zu berechnen.

Der Parameter p wird naturgemäß auf die Intensität der Linien ($h\,h\,l$) den größten Einfluß haben. Es soll deshalb die Intensität der Linien (110), (111), (112), (113), (114) und (115) aus dem Strukturfaktor berechnet werden, wobei wir p mit 0,02 annehmen.

Die Intensität einer Röntgenlinie ist proportional dem Quadrat der Amplitude A^2, dem Häufigkeitsfaktor Z der reflektierenden Netzebene, dem Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \delta)$ und dem Lorentzfaktor $(1/H^2)$. Nach der einfachen Ableitung von R. Groß* berechnet sich das Quadrat der Amplitude für einen an der Netzebene ($h\,k\,l$) reflektierten Röntgenstrahl zu folgendem Ausdruck:

$$\begin{aligned} A^2_{hkl} = {} & [A_1 \cos 2\pi (\alpha_1 h + \beta_1 k + \gamma_1 l) + A_2 \cos 2\pi \\ & (\alpha_2 h + \beta_2 k + \gamma_2 l) + A_3 \cos 2\pi (\alpha_3 h + \beta_3 k + \gamma_3 l)]^2 \\ + {} & [A_1 \sin 2\pi (\alpha_1 h + \beta_1 k + \gamma_1 l) + A_2 \sin 2\pi \\ & (\alpha_2 h + \beta_2 k + \gamma_2 l) + A \sin 2\pi (\alpha_3 h + \beta_3 k + \gamma_3 l)]^2. \end{aligned}$$

* R. Groß, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. 7, 65, 1922.

Dabei sind A_1, A_2, A_3 die Ordnungszahlen der Atome im Raumgitter, welche die Koordinaten $(\alpha_1\,\beta_1\,\gamma_1)$, $(\alpha_2\,\beta_2\,\gamma_2)$, $(\alpha_3\,\beta_3\,\gamma_3)$ im Elementarparallelepiped besitzen. Für hexagonale Symmetrie berechnet sich der reziproke Lorentzfaktor $H^2 = \frac{4\,c^2}{3\,a^2}\,(h^2 + k^2 + h\,k) + l^2$. Der Strukturfaktor für eine bestimmte Reflexion $(h\,k\,l)$ ergibt sich dann in seiner vollen Fassung:

$$S = A^2_{(h\,k\,l)} \cdot (1 + \cos^2\delta) \cdot Z \cdot \frac{1}{H^2}\,.$$

In die Gleichung sind die dem α-W_2C entsprechenden Werte einzusetzen:

$$\left.\begin{array}{llll} A_1 = 6; & \alpha_1 = 0; & \beta_1 = 0; & \gamma_1 = 0 \\ A_2 = 74; & \alpha_2 = \frac{1}{3}; & \beta_2 = \frac{2}{3}; & \gamma_2 = 0{,}27 \\ A_3 = 74; & \alpha_3 = \frac{2}{3}; & \beta_3 = \frac{1}{3}; & \gamma_3 = 0{,}73 \end{array}\right\} (c/a)^2 = 1{,}575^2 = 2{,}48.$$

In Tabelle 2 sind die für die angegebenen Linien $(11\,l)$ berechneten Werte der Amplitude des Lorentzfaktors und der endgültig berechnete Strukturfaktor angegeben.

Tabelle 2.

$h\,k\,l$	A^2	δ	$1/H^2$	Z	S
110	23 800	62,2	0,100	4	11 600
111	140	65,0	0,091	8	120
112	19 800	74,8	0,071	8	12 100
113	350	90,2	0,052	8	144
114	14 900	111,0	0,038	8	5 150
115	870	150,0	0,028	8	340

Es verhält sich demnach die berechnete Intensität der Linien $(11\,l)$

$$J_{(110)} : J_{(111)} : J_{(112)} : J_{(113)} : J_{(114)} : J_{(115)}$$
$$= 34{,}3 : 0{,}35 : 35{,}5 : 0{,}43 : 15{,}0 : 1{,}0 = st : s\,s : st : s\,s : m : s.$$

Vergleicht man diese Werte mit unseren experimentell gemessenen, so geht daraus hervor, daß eine gute Übereinstimmung herrscht. Wir können deshalb annehmen, daß der Parameter p annähernd 0,02 beträgt. Für $p = 0{,}00$ und $p = 0{,}05$ stehen die berechneten Intensitäten nicht mehr im Einklang mit den gemessenen Werten. Für diese Gitterstruktur berechnet sich der kleinste Atomabstand W—C zu 2,15 Å, was in guter Übereinstimmung mit der Summe der Atomradien dieser beiden Elemente steht (C 0,765 Å, W 1,65 Å). Somit steht fest, daß das Carbid W_2C eine echte Verbindung ist.

Bezüglich des Carbids WC gelangen wir auch bei der Raumgitterstruktur zum gleichen Ergebnis wie Westgren und Phragmen. Da

wir die röntgenographische Auswertung für die später zu diskutierende Messung des Wärmeausdehnungskoeffizienten brauchen, ist in Tabelle 3 die röntgenographische Auswertung des WC wiedergegeben.

Tabelle 3. WC.

J	$\vartheta/2$	$\sin\vartheta/2$ gem.	hkl	$\sin\vartheta/2$ ber.
m	15,94	0,275	001	0,269
st	17,85	0,306	100	0,303
s st	24,2	0,410	101	0,405
m	31,7	0,525	110	0,523
s	32,6	0,538	002	0,538
st	36,4	0,592	111	0,587
m	37,2	0,604	200	0,604
st	38,1	0,618	102	0,617
st	41,7	0,665	201	0,661
st	48,7	0,751	112	0,750
st	53,3	0,802	210	0,800
st	53,8	0,807	003, 202	0,807
s st	57,2	0,841	211	0,845
st	59,5	0,862	103	0,862
st	64,4	0,902	300	0,905
st	71,7	0,949	301	0,950
st	74,5	0,964	113	0,961
s st	75,1	0,966	212	0,965

$$\sin^2\vartheta/2 = 0{,}0915\,(h^2 + k^2 + hk) + 0{,}0725\,l^2.$$

Das hexagonale Elementarparallelepiped umfaßt ein WC-Molekül und besitzt die Abmessungen $a = 2{,}94$, $c = 2{,}86$ Å. Die aus dem Röntgenogramm berechnete Dichte ist 15,52, die pyknometrisch bestimmte 15,5. Die Wolframatome bilden ein einfach hexagonales Gitter. Über die Lokalisierung der C-Atome kann nichts ausgesagt werden, diese könnten, wie auch Westgren und Phragmen vermuten, die Koordinaten $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ besitzen, wenn W in (000) liegt, was aus Symmetriegründen große Wahrscheinlichkeit besitzt. Der kleinste Atomabstand W—C beträgt dann 2,22 Å.

In Tabelle 4 ist die röntgenographische Ausmessung des über 2400° C beständigen β-W_2C wiedergegeben*. Gegenüber dem Röntgenogramm des bei Zimmertemperatur beständigen α-W_2C zeigt es eine gewisse Vereinfachung des Liniencharakters und es scheint auffällig, daß fast sämtliche Linien des β-W_2C mit Linien des α-W_2C übereinstimmen, so daß man sich das Röntgenogramm des β-W_2C aus jenen des α-W_2C durch Auslöschung einer Anzahl von Linien des letzteren entstanden denken kann. Da zu wenige Anhaltspunkte für diese Verbindung vorliegen,

* Über das Existenzgebiet des β-W_2C vgl. ZS. f. Metallkunde (im Druck).

wurde die Gitterstruktur nicht weiter diskutiert. Es scheint aber, als ob das α-W_2C aus dem β-W_2C durch eine einfache Atomumlagerung entsteht, wie es z. B. bei der Umwandlung von β-Quarz aus α-Quarz der Fall ist.

Tabelle 4. β-W_2C bei 2600° C.

J	$\vartheta/2$	$\sin\vartheta/2$	J	$\vartheta/2$	$\sin\vartheta/2$
m	19,1	0,328	*ss*?	53,1	0,800
m	25,8	0,435	*s st*	55,6	0,825
st	34,8	0,571	*s st*	59,5	0,862
s s?	37,2	0,604	*s*	61,3	0,877
s s?	37,6	0,610	*st*	66,8	0,919
m	40,2	0,645	*st*	70,4	0,949
s s	45,4	0,712	*m*	76,1	0,971
st	50,1	0,767			

Die mit ? versehenen Linien sind gerade an der Sichtbarkeitsgrenze und deshalb nur ungenau zu vermessen. Sie können auch von Spuren von α-W_2C herrühren, da sie mit dessen stärksten Linien zusammenfallen.

In Tabelle 5 sind zusammenfassend die Gitterabstände, Achsenverhältnis, berechnete Dichte, sowie die Atomabstände (W—C), (W—W) und (C—C) bei WC, W_2C, W und Diamant zum Vergleich wiedergegeben.

Tabelle 5.

	a Å	c Å	c/a	D	(W—C) Å	(W—W) Å	(C—C) Å
WC	2,94	2,86	0,973	15,52	2,22	2,86	2,86
W_2C . . .	2,99	4,72	1,575	17,15	2,15	2,78	2,99
W.	3,155	—	—	19,32	—	2,73	—
C (Diamant)	3,52	—	—	3,57	—	—	1,53

In Tabelle 6 sind die Atomvolumina bzw. Molekularvolumina von Wolfram, Diamant, sowie der Wolframcarbide unter Verwendung der röntgenographisch berechneten Dichte angeführt. Nach Biltz* berechnet sich das Molekularvolumen einer Verbindung additiv aus den Atomvolumina der einzelnen Elemente. In den letzten beiden Reihen von Tabelle 6 sind die additiv berechneten Atomvolumina der Wolframcarbide angeführt, wobei unter *MV* ber. I das Atomvolumen des Diamanten, unter *MV* ber. II das Atomvolumen des Graphits eingesetzt ist.

Man ersieht aus der Tabelle, daß in den Wolframcarbiden der Kohlenstoff das Atomvolumen des Diamanten einnimmt **, was vielleicht als Grund für die große Härte der Wolframcarbide anzusehen ist.

* W. Biltz, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl., 1926, S. 45.

** Diesen Hinweis verdanke ich einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. W. Biltz, Hannover.

Tabelle 6. Atomvolumina.

	M	MV	MV ber. I	MV ber. II
W	184	9,53	—	—
C (Diamant) . . .	12	3,37	—	—
C (Graphit)	12	5,65	—	—
WC	196	12,94	12,90	15,18
W_2C	380	22,1	22,44	25,71

Die Ausmessung der hier in Tabelle 1, 3 und 4 wiedergegebenen Zahlen wurde so vorgenommen, daß im Falle des WC und α-W_2C die reinen Verbindungen mit Wolfram als Vergleichssubstanz gemischt und die Wolframlinien dabei als Bezugslinien angenommen wurden. Bei der Ausmessung des β-W_2C wurde ein kurze Zeit im Vakuum gebrannter Draht verwendet, welcher neben den Linien des β-W_2C auch Wolframlinien zeigte. So konnten in allen Fällen durch Verwendung von Wolfram als Vergleichssubstanz Präzisionsmessungen gemacht werden, wobei wir von Verzerrungen der Filme unabhängig waren.

Um festzustellen, ob infolge von Mischkristallbildung bei den einzelnen Phasen eine Verschiebung der Gleitwinkel stattfindet, wurden hochgeglühte W_2C-Proben, welche entweder Wolfram oder WC enthielten, mit reinem W_2C bzw. Wolfram oder reinem WC vermischt. In keinem der Fälle wurde jedoch eine Linienverschiebung gegenüber den reinen Substanzen beobachtet. Oberhalb der Meßgenauigkeit scheint also eine Mischkristallbildung bei den Wolframcarbiden oder eine Löslichkeit der Wolframcarbide in Wolfram nicht stattzufinden.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide.

Es wurde nach der bereits früher beschriebenen Methode* röntgenographisch der Wärmeausdehnungskoeffizient bei α-W_2C zwischen 20 und 2400° C und bei WC zwischen 20 und 1930° C bestimmt. Bei anisotropen Substanzen, wie z. B. bei den Wolframcarbiden geht man bei der röntgenographischen Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten so vor, daß, wie früher beschrieben, das Röntgenogramm der heißen und der kalten Substanz auf demselben Film entworfen und die Differenz der Gleitwinkel zwischen der kalten und der heißen Substanz vermessen wird. Als Gleitwinkel der kalten Substanz werden die aus den quadratischen Formen berechneten $\delta/2$-Werte benutzt, da diese den von Meßfehlern bereits korrigierten Mittelwert darstellen. Da die quadratische Form

* K. Becker, ZS. f. Phys. **40**, 37, 1926.

bei hexagonaler Symmetrie zwei Koeffizienten enthält, muß für das Röntgenogramm der heißen Substanz eine neue quadratische Form aufgestellt werden. Es kann nicht, wie bei den früher röntgenographisch bestimmten Ausdehnungskoeffizienten von kubischen Substanzen der Wärmeausdehnungskoeffizient direkt aus den sin $\delta/2$-Werten berechnet werden; infolgedessen ist die Fehlergrenze bei anisotropen Substanzen etwas höher als bei den in der früheren Mitteilung untersuchten kubischen Substanzen. Sie dürften im vorliegenden Falle etwa $\pm 15\,\%$ betragen.

Aus den beiden quadratischen Formen der kalten und heißen Substanz

$$\sin^2 \delta/2 = k_{11}(h^2 + k^2 + hk) + k_{33} l^2 \ldots \text{kalt}$$
$$\sin^2 \delta'/2 = k'_{11}(h^2 + k^2 + hk) + k'_{33} l^2 \ldots \text{heiß}$$

ergeben sich folgende Gleichungen:

$$(1 + \beta t)^2_{[100]} = \frac{k_{11}}{k'_{11}} \text{ für die Wärmeausdehnung in Richtung der } a\text{-Achse,}$$

$$(1 + \beta t)^2_{(100)} = \frac{k_{33}}{k'_{33}} \text{ „ „ „ „ „ „ } c\text{-Achse,}$$

woraus der Wärmeausdehnungskoeffizient β leicht berechnet werden kann.

In Tabelle 7 sind für α-W_2C die entsprechenden Werte zur Bestimmung von β angeführt.

Tabelle 7. α-W_2C.

20° C		2400° C		
hkl	$\delta_0/2$	$\Delta\delta/2$	$\delta'/2$	$\sin \delta'/2$
103	34,95	0,88	34,07	0,560
112	37,33	0,88	36,45	0,594
202	42,45	0,68	41,77	0,666
104	45,72	1,02	44,70	0,703
203	50,17	1,02	49,15	0,757
211	53,33	0,68	52,65	0,795
114	56,00	1,42	54,58	0,815
212	58,17	0,68	57,49	0,843
213	67,67	1,49	66,18	0,915
302	71,09	1,49	69,60	0,937

$$\sin^2 \delta'/2 = 0{,}0870\,(h^2 + k^2 + hk) + 0{,}0252\, l^2 \text{ bei } 2400^0\,*,$$
$$\beta\,[100] = 1{,}2 \cdot 10^{-6},$$
$$\beta\,[001] = 11{,}4 \cdot 10^{-6}.$$

* Die quadratische Form des W_2C bei Zimmertemperatur vgl. S. 483.

In Tabelle 8 sind die dem WC entsprechenden Werte zur Bestimmung von β wiedergegeben.

Tabelle 8. WC.

20° C		1930° C		
$h\,k\,l$	$\vartheta_0/2$	$\Delta\vartheta/2$	$\vartheta'/2$	$\sin\vartheta'/2$
201	41,33	0,67	40,66	0,652
112	48,59	0,67	47,92	0,742
211	57,67	1,00	56,67	0,835
103	59,53	1,00	58,53	0,853
300	64,96	1,33	63,63	0,896
301	70,92	1,66	69,26	0,935
212	74,77	2,00	72,77	0,955

$$\sin^2\vartheta'/2 = 0{,}0897\,(h^2 + k^2 + h\,k) + 0{,}0705\,l^2 \text{ bei } 1930°\,*,$$

$$\beta\,[100] = 5{,}2\,.\,10^{-6},$$

$$\beta\,[001] = 7{,}3\,.\,10^{-6}.$$

Zur Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten wurden aus dem Röntgenogramm der kalten und der heißen Substanz nur jene Linien ausgewählt, welche eine charakteristische Linienverschiebung zeigten. Bei den anderen nicht angeführten Linien war entweder die Linienaufspaltung zu klein, um genau ausgemessen werden zu können, oder sie wurde durch Überlagerung anderer Linien verdeckt.

Eine Betrachtung des Resultats ergibt, daß α-W_2C sehr anisotrop ist und daß die Wärmeausdehnung in Richtung der c-Achse zehnmal so groß ist, als in Richtung der a-Achse. Beim WC ist der Unterschied in beiden Richtungen weniger ausgeprägt. Der Unterschied in beiden Richtungen beträgt hier nur 50 %.

Die Arbeit wurde 1927 auf Veranlassung von Herrn Direktor Dr. Skaupy ausgeführt.

* Die quadratische Form des WC bei Zimmertemperatur vgl. S. 485.

Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. II.

Ergebnisse für Äthyläther, Methyläther, Äthylenoxyd und Aceton.

Von **H. A. Stuart** in Königsberg i. Pr.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1928.)

Es wird die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei Äthyläther, Methyläther, Äthylenoxyd und Aceton im Dampfzustande zwischen Zimmertemperatur und 180° gemessen und einige genaue Werte für die Dampfdichten der untersuchten Dämpfe mitgeteilt. Für die elektrischen Momente ergeben sich folgende Werte: $(C_2H_5)_2O$ $1{,}14 \cdot 10^{-18}$; $(CH_3)_2O$ $1{,}29 \cdot 10^{-18}$; C_2H_4O $1{,}88 \cdot 10^{-18}$ und C_2H_6O $2{,}84 \cdot 10^{-18}$. Das elektrische Moment des Wassermoleküls wird aus den Messungen von C. T. Zahn zu $1{,}79 \cdot 10^{-18}$ bestimmt. Zuletzt wird das Molekülmodell von Methyl- und Äthyläther besprochen und auf den Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladungsverteilung der Moleküle, Assoziation und der van der Waalsschen Konstanten hingewiesen.

1. Einleitung. In einer vorhergehenden Arbeit* waren die experimentellen Grundlagen für eine möglichst genaue Messung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei Gasen und Dämpfen geschaffen worden und die ersten Messungen an Kohlensäure und Luft hatten die Brauchbarkeit der Apparatur erwiesen. In dieser zweiten Arbeit sollten nun einige organische Dämpfe näher untersucht werden, um aus den Messungen am Molekül im Dampfzustande mittels der Debyeschen Theorie die Größe der elektrischen Momente abzuleiten und damit einen Beitrag zur Frage des Molekülbaues zu liefern.

Da bei der Apparatur in der bisherigen Anordnung ein Teil des Gasraumes und der Zuleitungen sich auf Zimmertemperatur befand, mußten die Drucke der untersuchten Dämpfe immer unter dem Sättigungsdruck des betreffenden Stoffes bei Zimmertemperatur gehalten werden. Es kamen daher nur solche Substanzen in Betracht, die schon bei Zimmertemperatur einen genügend hohen Dampfdruck besitzen, um eine genaue Messung der Dielektrizitätskonstanten durchführen zu können.

Vor allem schien es wichtig, bei Äthyläther eine genaue Momentbestimmung im Dampfzustande durchzuführen. Denn die bisherigen Messungen sind meist an Äther im flüssigen Zustand, auf den die Debyesche Theorie, die die Moleküle als voneinander unabhängig ansieht, nicht

* H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **47**, 457, 1928; im folgenden kurz mit I bezeichnet.

ohne weiteres angewandt werden darf, nach verschiedenen Methoden durchgeführt worden und zeigen recht beträchtliche Abweichungen. Im Anschluß daran wurde Methyläther, der bis dahin noch nicht untersucht worden war, gemessen, um den Einfluß der Länge der Kohlenwasserstoffketten auf das elektrische Moment festzustellen. Es wäre wünschenswert gewesen, in diesem Zusammenhang noch an Methyläthyläther Messungen auszuführen, doch mußte davon abgesehen werden, da ein genügend reines Produkt nicht zu beschaffen war.

Weiterhin wurden Äthylenoxyd, ebenfalls noch nicht gemessen, und Aceton untersucht. Das letztere erschien besonders interessant, da nach den sorgfältig ausgeführten Messungen von Graffunder* über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei flüssigem Aceton, wenn man die Debyesche oder die Ganssche** Theorie anwendet, Aceton kein elektrisches Moment besitzt. Dasselbe Resultat geben die Untersuchungen des Dipolrotationseffekts von Lertes***. Andererseits läßt die Struktur von vornherein ein beträchtliches Dipolmoment erwarten, und Messungen an verdünnten Lösungen von Williams**** bestätigen das.

Bei der Größe der hier zu messenden Dielektrizitätskonstanten darf bei der Berechnung des Moments aus der Molekularpolarisation

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N_{\text{Mol}} \left[\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT} \right]$$

der Wert für $\varepsilon + 2$ nicht gleich 3 gesetzt werden, so daß wir für die Debyesche Funktion $D = aT + b = \gamma' . T + \frac{\mu^2}{3k}$ zu schreiben haben:

$$D = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{m}{\varrho} \cdot T = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{N},$$

wo N die Zahl der Moleküle in ccm bei dem Druck p und der Temperatur T der Messung bedeutet.

2. Meßmethode. Für die vorliegenden Messungen wurde die früher beschriebene Versuchsanordnung benutzt†, wobei je nach der Größe der $\varepsilon - 1$-Werte die in Serie zum Gaskondensator geschalteten festen Kondensatoren gewechselt wurden. Als solche wurden durchweg in der P. T. R. geeichte Normal-Luftkondensatoren von Spindler und Hoyer benutzt.

---

* W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.
** R. Gans, ebenda **50**, 163, 1916.
*** P. Lertes, ZS. f. Phys. **6**, 56, 1921.
**** J. W. Williams, Phys. ZS. **29**, 174, 1928.
† Siehe Fußnote *, S. 490.

Wegen der gegenüber CO_2 und Luft 3- bis 10mal größeren $\varepsilon - 1$-Werte durfte die früher angegebene, aus der Serienschaltung der Kondensatoren folgende Formel für ΔC nicht durch die bei CO_2 und Luft benutzte Näherungsformel ersetzt werden.

Da die einzelnen Einstellungen bei den Messungen noch kleinere Abweichungen zeigten als bei den Messungen an CO_2 und Luft, überstiegen die wahrscheinlichen Fehler auch bei den höheren Temperaturen niemals $1\,‰$. Um absolute Werte zu erhalten, wurde die Apparatur durch Messungen an CO_2 bei Zimmertemperatur geeicht, so daß die angegebenen $\varepsilon - 1$-Werte infolge des möglichen Fehlers von 1,2 % im Absolutwert für CO_2 mit einem möglichen Fehler von etwa 1,5 % behaftet sind.

Da Hahnfett beim Einlassen der Gase beträchtliche Dampfmengen aufnimmt und nachher beim Abpumpen nur langsam wieder abgibt, wurden sämtliche Hähne mit Hg gedichtet. Vor Beginn der Messung wurden die Substanzen in der Apparatur im Vakuum destilliert; bei den Messungen selbst wurde das kleine Vorratsgefäß in ein Temperaturbad gebracht, bis sich der gewünschte Dampfdruck eingestellt hatte. Nachher wurde das Gas durch Kältemischungen, Kohlensäure in Alkohol oder flüssige Luft, rasch kondensiert. Im übrigen wurden die Messungen in der früher beschriebenen Weise und mit den üblichen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt.

Um aus den angegebenen $\varepsilon - 1$-Werten die Molekularpolarisation und das elektrische Moment ableiten zu können, muß die Dichte genügend genau bekannt sein. Da die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechneten Werte zu unsicher sind und zuverlässige Messungen nur vereinzelt zur Verfügung stehen, wurden besondere Dichtebestimmungen durchgeführt. Über die Methode und über die Ergebnisse, zumal die letzteren mit den bisherigen zum Teil im Widerspruch stehen, soll im folgenden kurz berichtet werden.

3. Dichtebestimmung*. Da die Dichte bei den verschiedenen Temperaturen möglichst auf $1\,‰$ bestimmt werden sollte, kam nur eine Dumasmethode in Frage. Benutzt wurde eine etwa 200 ccm fassende dünne Glaskugel aus Jenaer Glas XVI mit zwei aufgesetzten dünnen Röhrchen. Das zweite Röhrchen dient zur Reinigung und Füllung des Kolbens, da das Einsaugen auf die übliche Art sehr zeitraubend ist und

* Die Aufgabe, brauchbare Dichtebestimmungen durchzuführen, hatte Herr Dr. Kirschnick übernommen, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

außerdem der Versuchsstoff leicht feucht werden kann. Für den eigentlichen Versuch wird das eine Röhrchen dünn ausgezogen und das andere abgeschmolzen. Zweckmäßigerweise umgibt man das offene Röhrchen mit einer kleinen Heizspirale, um Kondensation und eventuell auch Temperaturgefälle und damit Konvektion zu vermeiden. Ferner darf man nicht unmittelbar nach Schluß des Verdampfens abschmelzen, da während des Verdampfens im Innern des Kolbens, wie wir durch besondere Versuche festgestellt haben, die Temperatur stark erniedrigt wird. Erst 5 bis 10 Minuten nach Schluß des Verdampfens wird die Temperatur des Bades erreicht. Eine wesentliche Fehlerquelle bildet die beim Öffnen des Kolbens unter Wasser sich bildende Luftblase, die nach Kohlrausch ausschließlich auf die vom Dampf ursprünglich nicht verdrängte Luft zurückzuführen ist. Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, tritt eine Blase aber auch dann auf, wenn die Spitze eines völlig evakuierten Kolbens unter Wasser, das eine Stunde im Vakuum gesiedet hat, abgebrochen wird, offenbar infolge der unvermeidlichen Manipulationen, bei denen Luft wieder ins Wasser gelangt. Ähnliches hatte schon Haupt gefunden*. Bricht man unter Hg ab, so verschwindet die Blase. Es ist daher nicht richtig, die Korrektion für die Luftblase nach Kohlrausch durchzuführen. Man vermeidet den Fehler am ehesten, indem man eine größere Substanzmenge aus dem Kolben verdampfen läßt. Wo die Substanz, wie Methyläther, nur im Gaszustand vorlag und beim Einströmen in den Dumaskolben die Luft nicht völlig verdrängte, wurde die Blase in der bisher üblichen Weise bestimmt und dann der durch den obengenannten Versuch mit dem evakuierten Kolben bestimmte Anteil der aus dem Luftgehalt des Wassers stammt, in Abzug gebracht. Im übrigen wurde in der bekannten Weise (vgl. das Lehrbuch von Kohlrausch) gearbeitet und alle nötigen Korrektionen angebracht.

Um ein Beispiel von der erreichbaren Genauigkeit zu geben, sind in Tabelle 1 die Werte der einzelnen Beobachtungen zusammengestellt.

Dabei sind die Dichten auf trockene atmosphärische Luft von dem Drucke und der Temperatur des Dampfes als Einheit bezogen. In der vierten Spalte stehen die nach den idealen Gasgesetzen berechneten Dampfdichten, in der fünften die Abweichungen der gemessenen von der berechneten und in der sechsten Spalte die aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechneten Abweichungen. Trotzdem die Methode variiert wurde, weichen die einzelnen Messungen im Mittel nur um $1^0/_{00}$

* Haupt, ZS. f. phys. Chem. **48**, 722, 1904.

Tabelle 1. Dichtebestimmungen am Äther.

Temperatur °C	Druck mm	Dichte gemessen	Dichte berechnet	Abweichung %	Abweichung in % nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung
66,9	771,7	2,632			
70,3	772,6	2,635			
72,2	740,5	2,635			
75,4	774,9	2,628	2,556	2,9	1,7
73,5	757,4	2,631			
70,2	746,2	2,629			
70,6	750,5	2,633			
		2,632 ± 0,0025			

vom Mittelwert ab. Die hier gefundene Dichte ist um 2,9 % größer als die nach den idealen Gasgesetzen berechnete, während Haupt bei Drucken bis zu 250 mm und Schulze* bei Atmosphärendruck keine Abweichung finden. Dabei beruft sich Schulze auf die sehr eingehenden Messungen von Ramsay und Steele**, die bei Äther idealen Gaszustand gefunden haben sollen. Aus den von Ramsay und Steele angegebenen Kurven folgt aber, daß die Abweichungen vom idealen Gaszustand bei 100° etwa 2 %, nach der von Reinganum*** durchgeführten Rechnung noch mehr betragen, also praktisch mit den unserigen übereinstimmen. Schulze hat irrtümlicherweise den von Ramsay und Steele in einer Tabelle angegebenen, auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wert des Molekulargewichts mit seinen Werten verglichen. Um eine weitere Kontrolle zu haben, wurden Messungen an Benzol und SO_2 gemacht. Bei beiden Gasen stimmen die Dichten auf 1 bis 2 ‰ mit den von Ramsay und Steele bzw. den in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen Präzisionswerten überein. Es ist damit erwiesen, daß sich mit einer Dumasmethode mit einfachen Hilfsmitteln Dichtebestimmungen mit einem Fehler von 1 bis 2 ‰ durchführen lassen. Bei höheren Temperaturen und Stoffen mit sehr kleinem Molekulargewicht werden die Fehler natürlich größer. Immerhin wäre es wünschenswert, die sehr zeitraubenden Messungen zu vereinfachen. In dieser Richtung hat Schulze gearbeitet, als er versuchte, nach Abschmelzen des Dumaskolbens den Dampf in ein kleines angeblasenes Glaskügelchen mit flüssiger Luft zu kondensieren und dann das letztere abzuschmelzen und allein zu wiegen. Da die Wägungen in der kleinen Kugel sich weit genauer durchführen lassen

* A. Schulze, Phys. ZS. **14**, 922, 1913.
** Ramsay und Steele, ZS. f. phys. Chem. **44**, 348, 1903.
*** Reinganum, ebenda **48**, 697, 1904.

und eine Reihe Korrektionen wegfallen, verspricht die Methode von Schulze zunächst nur Vorteile. Nun findet aber Schulze, daß fast alle von ihm untersuchten Stoffe, wie Äther, Benzol, die Alkohole usw., die dem idealen Gaszustand entsprechenden Dichten besitzen. Daß aber derartige organische Dämpfe sich wie ideale Gase verhalten, ist von vornherein kaum denkbar, und die Versuche von Ramsay und Steele sowie die unserigen bestätigen das. Um die Methode zu prüfen, wurden Versuche mit Aceton durchgeführt und zwar unter geringen Drucken, während Schulze, der die Substanz aus dem Kolben verdampfen ließ, naturgemäß nur bei Atmosphärendruck arbeiten konnte. Der Dumaskolben wurde an die Apparatur angeblasen und in ein Temperaturbad getaucht und dann Aceton aus dem Vorratsgefäß bis zu einem Drucke von etwa 120 mm eingelassen und der Kolben abgeschmolzen und gewogen. Dann erst wurde das Aceton in das angeblasene Kügelchen kondensiert, dieses abgeschmolzen und wieder die Wägungen ausgeführt, nachdem vorher das Kügelchen etwa 30 Minuten in flüssige Luft eingetaucht und der Kolben mit der Flamme erhitzt worden war. Die Wägung im großen Kolben ergab eine Dichte, die um 0,3 % größer als die ideale war, die Wägungen mit dem kondensierten Aceton eine um 0,9 % kleinere. Durch Bestimmung des Auftriebes des angeblich leeren Kolbens ergab sich, daß ein Rest von 0,8 mg Aceton im Kolben verblieben war. Berücksichtigt man diesen, so erhält man den ersten Wert. Es scheint demnach, daß die Kondensation vor allem gegen das Ende der Versuche ungemein langsam vor sich geht, so daß möglicherweise hier der Fehler in den Schulzeschen Versuchen zu suchen ist. Andererseits gibt Schulze an, daß er das Vakuum in dem großen Kolben durch elektrische Entladungen geprüft habe. Daß an den Wänden eine Gasschicht adsorbiert wird, die bei der Kondensation erhalten bleibt, ist nach den Versuchen von Drucker und Ullmann* ganz unwahrscheinlich. Aus Zeitmangel haben wir die Angelegenheit nicht restlos klären können. Es ist aber geplant, im hiesigen Institut die Untersuchungen weiterzuführen, da es von großer praktischer Bedeutung wäre, die Schulzesche Methode so auszubauen, daß sie zuverlässige Werte gibt.

In Tabelle 2 sind die übrigen Dichtemessungen zusammengestellt.

Bei Methyläther sind die Werte auf 4 bis 5 $^0/_{00}$ richtig, die für Aceton gefundenen Dampfdichten dürften infolge H_2O-Gehalts etwas zu klein sein; sollte dagegen eine Bindung zwischen H_2O oder Aceton be-

* Drucker und Ullmann, ZS. f. phys. Chem. **74**, 567, 1910.

Tabelle 2*.

Temperatur °C	Druck mm	Dichte gemessen	Dichte berechnet	Abweichung %	Abweichung in % nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung
		Methyläther $M = 46{,}0$.			
0	760	1,628**	1,589	2,5	1,4
99,5	777,8	1,606	1,589	1,1	0,7
176,0	775,6	1,603	1,589	0,9	0,5
		Äthylenoxyd $M = 44{,}03$.			
23,4	767,2	1,637	1,519	7,7	—
99,7	778,5	1,600	1,519	5,3	—
170,0	775,8	1,601	1,519	5,3	—
		Aceton (Kahlbaum) $M = 58{,}05$.			
18,6	135,7	2,009	2,003	0,3	0,3

stehen, so würde die Dichte etwas größer als bei reinem Aceton sein müssen.

Mit Ausnahme von Äthylenoxyd übersteigen die Abweichungen vom idealen Gaszustand, auf Atmosphärendruck umgerechnet, nirgends 3 %. Es besteht kein Grund, in diesen Abweichungen Andeutung von Assoziation im Sinne der Bildung von Doppelmolekülen zu sehen, wie das jedenfalls von chemischer Seite häufig angenommen wird. Abweichungen von dieser Größe lassen sich ohne weiteres durch van der Waalssche Kräfte, gegenseitige Anziehung der Moleküle und Schwarmbildung erklären. Nur im Falle des Äthylenoxyds wäre wohl eine beginnende Komplexbildung zu vermuten, falls nicht Verunreinigungen die größere Dichte vortäuschen.

4. Ergebnisse der Messungen. 1. Äthyläther: Zur Messung wurde Äthyläther von Merck pro analysi, wasserfrei (über Natrium destilliert), verwandt. Der Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur beträgt etwa 350 mm. Gemessen wurde bei einem Drucke von etwa 300 mm. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Absolute Temperatur	Druck mm	$\varepsilon - 1 \cdot 10^6$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot 10^6$	$N_f \cdot 10^{-19}$	F	$N \cdot 10^{-19}$	$D \cdot 10^{21}$	$P \cdot 10^{23}$
288,6	306,1	2814	937	1,031	1,025	1,057	6,111	8,869
290,5	295,7	2691	896	0,990	1,025	1,015	6,124	8,827
373,0	301,2	1855	618	0,785	$1{,}007_5$	0,791	6,957	7,813
454,8	308,0	1421	473_6	0,658	1,003	0,660	7,788	7,172

* Über die Reinigung und Trocknung der Substanzen siehe Abschnitt 4.

** International Critical tables.

Jeder angeführte $\varepsilon - 1$-Wert ist das Mittel von sechs bis acht Einstellungen bei fast gleichem Drucke, die, wie bei den früheren Messungen, zur Hälfte beim Einlassen, zur anderen Hälfte beim Einfrieren des Dampfes gewonnen wurden und auf einen mittleren, in der Tabelle aufgeführten Druck umgerechnet worden sind. Ferner bedeutet N_i die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter, gerechnet nach der idealen Zustandsgleichung, F den Faktor, mit dem N_i zu multiplizieren ist, um die in der nächsten Spalte aufgeführte wirkliche Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter N zu erhalten. In der vorletzten Spalte steht der Wert für den Debyeschen Ausdruck $D = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{T}{N}$ und in der letzten der Wert für $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{N}$, aus dem sich die Momentwerte bequem berechnen lassen.

Für die Dampfdichten wurden die Zahlen von Ramsay und Steele benutzt; der daraus für Zimmertemperatur extrapolierte Wert ist mit einer Unsicherheit von einigen Promill behaftet. Auf eine Dichtemessung nach Dumas-Schulze wurde verzichtet, da eine solche mindestens ebenso unsicher geblieben wäre.

Trägt man den Debyeschen Ausdruck D als Funktion der Temperatur auf, so erhält man die in der Fig. 1 dargestellte gerade Linie. In dieselbe Figur ist die Gerade für Methyläther mit eingezeichnet. Aus der Temperaturabhängigkeit von D folgt für das elektrische Moment der Wert $1{,}14 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{5/2} \cdot \mathrm{g}^{1/2} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$ mit einem Fehler von 1 bis $1^1/_2$ %. Zum Vergleich ist dieser Wert mit den bisher nach anderen Methoden gefundenen Zahlen in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	Debye*	Lertes**	Isnardi***	Herweg****	Sänger†	Kautzsch††	Williams u. Krchma†††	Stuart
Elektrisches Moment $\mu \cdot 10^{18}$	0,84	1,27	1,423	1,2	0,99	1,2	1,22	1,14

* P. Debye, Handb. d. Rad. VI, S. 627.
** P. Lertes, l. c.
*** H. Isnardi, ZS. f. Phys. **9**, 153, 1922.
**** J. Herweg und W. Pötzsch, ebenda **8**, 1, 1921.
† R. Sänger, Phys. ZS. **28**, 455, 1927.
†† F. Kautzsch, Phys. ZS. **29**, 105, 1928.
††† J. W. Williams und Krchma, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1676, 1927.

Der erste Wert ist von Debye aus den damals vorhandenen, meist älteren Messungen der Temperaturabhängigkeit von ε im flüssigen und dampfförmigen Zustand im Sinne seiner Theorie ausgerechnet worden und zeigt, wie die Temperaturabhängigkeitsmessungen in flüssigem Äther von Isnardi, der seine Messungen mit Hilfe der Gansschen Theorie des molekularen Feldes ausgewertet hatte, daß mangels einer quantitativ richtigen Theorie für den flüssigen Zustand zuverlässige Momentbestimmungen nur an dampfförmigem Äther ausgeführt werden können. Lertes versuchte aus Messungen des Dipolrotationseffekts das Moment zu bestimmen; für eine genaue Messung eignet sich diese Methode schon aus experimentellen Gründen wenig.

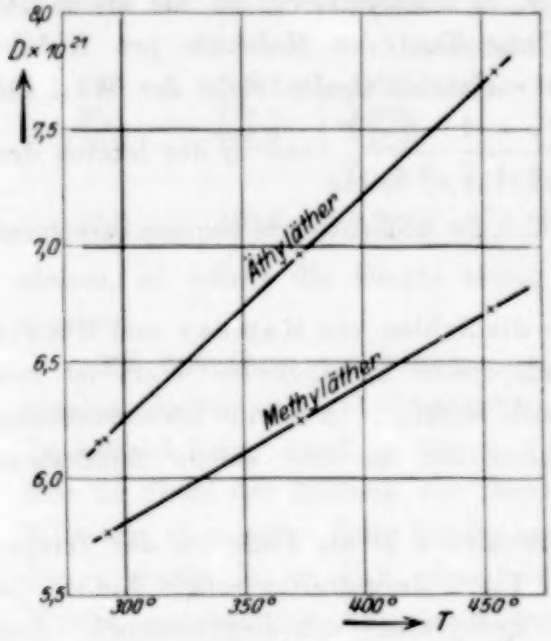


Fig. 1.

Sänger hat an Ätherdampf gemessen; der zu kleine Wert dürfte seine Ursache in der Versuchsmethode haben.

Die Messungen von Herweg und von Kautzsch, die den Einfluß von Dipolen auf die Abhängigkeit von ε von hohen elektrischen Feldern untersuchen, geben schon recht befriedigende Werte. Doch ist da zu sagen, daß von vornherein diese Methode wie alle anderen, die außer der Gans-Isnardischen mit der Vorstellung arbeiten, daß die Moleküle sich gegenseitig nicht beeinflussen und darum meist quantitativ versagen*, sich zu Momentbestimmungen, prinzipiell nicht eignen. Daß die Messungen von Lertes und vor allem die von Herweg und Kautzsch gute Werte für das Moment geben, zeigt lediglich, daß ausnahmsweise bei Äther die Wechselwirkungen der Moleküle, d. h. das innere Feld, sowie Assoziationserscheinungen praktisch vernachlässigt werden dürfen. (Über eine mögliche Erklärung dieses Umstandes aus dem Bau des Äthermoleküls siehe später.) Williams und Krchma bestimmen aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten und der Dichte an verdünnten Lösungen von Äther in Benzol die Molekular-

* Vgl. z. B. die Messungen von J. Malsch, Ann. d. Phys. **84**, 841, 1927, über die Abhängigkeit von ε von hohen el. Feldern an Glycerin und Wasser, wo die Debyesche Theorie, offenbar infolge von Assoziation, völlig versagt.

polarisation. Indem sie dann von der Molekularpolarisation den aus dem optischen Brechungsindex für die Frequenz 0 extrapolierten Wert für die Elektronenpolarisation, die Molekularrefraktion, abziehen, erhalten sie einen Restbetrag, der sich aus dem Ultrarotbeitrag und aus dem von der Orientierung der festen Dipole herrührenden Beitrage zusammensetzt. Da das seiner Größe nach zunächst unbekannte Ultrarotglied vernachlässigt werden muß, fällt das aus dem Restbetrag berechnete elektrische Moment etwas zu groß aus. Aus den Messungen im Dampfzustand läßt sich nun für die Atompolarisation der Wert $3{,}9 \pm 1{,}5\,\mathrm{cm}^3$ ableiten Das sind für den wahrscheinlichsten Wert etwa 14% des Dipolgliedes. Fügt man diesen Betrag zum Dipolglied, wie es sich aus den Messungen am Dampfe ergibt, hinzu, so erhält man den Williamsschen Wert von $1{,}22 \cdot 10^{-18}$. In der Tabelle 5 sind für Äther und Methyläther die einzelnen Bestandteile der Molekularpolarisation aufgeführt.

Tabelle 5.

Absolute Temperatur	Molekularpolarisation $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{M}{\varrho}$	Elektronenpolarisation $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{\varrho}$	Dipolglied $\frac{4\pi N}{3}\cdot\frac{\mu^2}{3kT}$	Ultrarotglied Δ	$\frac{n^2-1\cdot10^6}{8}$ opt.*	$n^2-1\cdot10^6$ ultrarot	$n^2-1_\infty\cdot10^6$
				Äthyläther.			
288,6	53,7	22,0	27,8	$3{,}9 \pm 1{,}5$	3010	530 ± 200	3540 ± 200
				Methyläther.			
292,3	50,2	12,85	35,1	$2{,}2 \pm 1{,}2$	1760	300 ± 160	2060 ± 160

Der Wert für die Elektronenpolarisation oder die Molekularrefraktion ist um 5% kleiner als der von Williams für den flüssigen Zustand berechnete. (Die alten M.-R.-Bestimmungen im flüssigen Zustand geben 22,4.) Würde man den Williamsschen Wert einsetzen, so würde sich das Ultrarotglied um 25% erniedrigen. Dazu kommt die Unsicherheit von ungefähr je 1% im Dipolglied und in der Molekularpolarisation sowie der kleine mögliche Fehler in der Dichte, so daß bei dem Ultrarotglied mit einem Fehler von etwa 40% gerechnet werden muß. In der sechsten Spalte stehen die Zahlen für $n^2 - 1_{\infty\,\mathrm{opt.}}$, wie sie aus den Brechungsindizes für das Sichtbare für unendlich lange Wellen extrapoliert werden können, in der zweitletzten Spalte der Beitrag der ultraroten Eigenschwingungen zu

* Landolt-Börnstein, Mittelwerte.

$n^2 - 1$ und in der letzten die Summe der beiden oder $n^2 - 1_\infty$ für $\lambda = \infty$, alles für 0° und 760 mm. Zum Vergleich sei angeführt, daß das Ultrarotglied bei CO_2 10 % des optischen Beitrages oder 0,6 cm^3 beträgt, der Beitrag zu $n^2 - 1$ ist dementsprechend 0,000 10. Über die Schlußfolgerungen aus den Messungen auf den Bau des Äthermoleküls vgl. Abschnitt 6.

2. Methyläther. Siedepunkt — 23,6°. Untersucht wurde Methyläther von Kahlbaum in Stahlflaschen, der durch ein Chlorcalciumrohr in die Apparatur eingelassen und über Na kondensiert und getrocknet wurde. Als Verunreinigung kommt allenfalls Methyläthyläther in Frage. Gemessen wurde bei Atmosphärendruck. Für die Dichten standen die Werte von Kirschnick bei höheren Temperaturen und bei Zimmertemperatur der Wert für 0° und 760 mm aus den International Critical Tables zur Verfügung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Absolute Temperatur	Druck mm	$\varepsilon - 1 . 10^6$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot 10^6$	$N_i . 10^{-19}$	F	$N . 10^{-19}$	$D . 10^{21}$	$P . 10^{23}$
292,3	760	6420	2136	2,528	1,022	2,583	5,771	8,270
373,0	760	4220	1405	1,981	1,01	2,001	6,253	7,021
453,0	760	3060	1019	1,631	1,005	1,639	6,724	6,217

Der Debyesche Ausdruck D als Funktion der Temperatur aufgetragen, findet sich in Fig. 1. Für das elektrische Moment berechnet sich der Wert $\mu = 1{,}29 . 10^{-18}$; das Moment ist also größer als bei Äthyläther. Die für die Molekularpolarisation und deren einzelne Teile sich ergebenden Werte sind zum Vergleich mit den entsprechenden Zahlen für Äther in Tabelle 5 aufgenommen. Die Unsicherheit im Ultrarotglied ist dieselbe wie bei Äthyläther. Der Mittelwert ist bei Methyläther etwas kleiner als bei Äthyläther, doch ist dieses Resultat zu unsicher, um es für eine Diskussion des Molekülmodells verwerten zu können.

3. Äthylenoxyd. Siedepunkt + 14°. Das Äthylenoxyd wurde einer Stahlflasche entnommen, die durch die liebenswürdige Vermittlung von Herrn Prof. Meerwein seitens der J. G.-Farbenindustrie zur Verfügung gestellt worden war. Zur Trocknung wurde das Gas langsam über Natronkalk und durch einen Trockenturm mit Ätzkali, das gleichzeitig etwa vorhandenes Chlor binden sollte, in die Apparatur eingeleitet. Da C_2H_4O schon bei 14° siedet, konnte bei annähernd Atmosphärendruck

gemessen werden. Die von Kirschnick gefundenen Zahlen für die Dichte (siehe Tabelle 2), nach denen die Abweichungen von der idealen Dichte mit wachsender Temperatur nur wenig abnehmen, lassen vermuten, daß die zu große Dichte durch Verunreinigungen vorgetäuscht wird. Solange nämlich die Abweichungen von der Dichte auf van der Waalssche Kräfte, gegenseitige Molekülanziehung, zurückzuführen sind, zeigen nach sonstigen Erfahrungen die Abweichungen vom idealen Gaszustand bei Gasen mit benachbarten Siedepunkten ziemlich den gleichen Temperaturverlauf, indem sie bei 100° etwa die Hälfte, bei 180° $^1/_4$ und weniger der Abweichungen bei Zimmertemperatur betragen. Würde Assoziation bei Zimmertemperatur vorliegen, so müßte diese Annahme noch rascher erfolgen. Da nun nach Kirschnick die Abnahme viel geringer ist, zwischen 100° und 180° innerhalb der Meßgenauigkeit sogar unmerklich bleibt, ist es berechtigt, den Grund der großen Abweichungen in Verunreinigungen mit höherem Molekulargewicht zu suchen (Polymere können bei Messungen mit Dämpfen infolge ihres ungleich kleineren Dampfdruckes keine Rolle spielen). Um vernünftige Werte für N, die Zahl der Moleküle im ccm, zu bekommen, wurde daher mit Abweichungen vom idealen Gaszustand gerechnet (siehe Tabelle 8), die zwischen denen von Methyl- und Äthyläther liegen, entsprechend dem Umstande, daß der Siedepunkt von Äthylenoxyd zwischen dem der beiden Äther liegt; van der Waalssche Konstanten von Äthylenoxyd stehen nicht zur Verfügung. Wenn auch die van der Waalsschen Korrektionen im allgemeinen beträchtlich kleiner als die gemessenen sind, so stimmt das Verhältnis der Abweichungen bei den einzelnen Gasen, wie sie sich aus der van der Waalsschen Konstante berechnen, viel besser mit den gemessenen überein, so daß diese Ableitung der Zahl N auf einige Promille richtig sein wird.

Eine Stütze für unsere Abschätzungen von N bietet eine Messung der Druckabhängigkeit von $\varepsilon - 1$ bei konstanter Temperatur. In Tabelle 7 sind einige Werte zusammengestellt, wobei in der letzten Spalte die Abweichungen von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{p}$ in Prozenten vom Werte beim Anfangsdruck $p = 108{,}6$ mm stehen. Für ein ideales Gas müßte $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{p}$ proportional $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{N}$ und damit konstant sein.

Vorausgesetzt, daß sich bei höheren Drucken keine Mehrfachmoleküle bilden, müssen die gefundenen Abweichungen denen der Dichte vom

Tabelle 7.

Millimeter	$\frac{(\varepsilon-1)}{\varepsilon+2}\cdot 10^6$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{p}\cdot 10^6$	Abweichung %
108,6	520	478	—
187,1	901	482	+ 0,8
325,6	1578	485	+ 1,4
709,6	3488	492	+ 2,9

$T = 290{,}9^0$.

idealen Gaszustand entsprechen. Mit Rücksicht darauf, daß infolge der bei kleinen Drucken verminderten Meßgenauigkeit den angegebenen Zahlen mehr orientierende Bedeutung zukommt, ist die Übereinstimmung mit den vorher abgeleiteten Dichten recht befriedigend. Würde man durch Steigerung der Meßgenauigkeit, was bei der Empfindlichkeit der Apparatur durch Verbesserung der Ablesevorrichtung am Drehkondensator gut möglich ist, die kleinen Drucke genau messen können, so hätte man damit eine Methode, Dampfdichten bei verschiedenen Drucken und Temperaturen auf etwa 1 ‰ genau zu bestimmen. Versuche in dieser Richtung sind im hiesigen Institut geplant.

Die Meßresultate an Äthylenoxyd sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. Äthylenoxyd.

Absolute Temperatur	Druck mm	$\varepsilon-1\,.\,10^6$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot 10^6$	$N_i\,.\,10^{-19}$	F	$N\,.\,10^{-19}$	$D\,.\,10^{20}$	$P\,.\,10^{22}$
290,3	760	11 310	760	2,546	1,03	2,622	0,994	1,434
372,6	760	7 010	2331	1,983	1,015	2,013	1,029	1,157
448,6	760	496,5	1644	1,647	1,008	1,660	1,066	0,995

D als Funktion der Temperatur findet sich in Fig. 2 eingezeichnet. Für das elektrische Moment ergibt sich der Wert $\mu = 1{,}88\,.\,10^{-18}$, der mit Rücksicht auf die vermuteten Verunreinigungen auf einige Prozent falsch sein kann, also fast der gleiche Wert wie für Wasser. Das läßt vermuten, daß bei beiden Molekülen derselbe Winkel am O-Atom auftritt und daß die Polarisation des Sauerstoffs dieselbe Größe hat. Infolge des großen Momentes und der damit gegebenen starken Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation ist die Unsicherheit in der Dichte nur von untergeordnetem Interesse. Es wurden außerdem mit den Molekülzahlen pro Kubikzentimeter, wie sie aus den von Kirschnik gemessenen Dichten folgen würden, falls diese ausschließlich auf van der Waalssche Kräfte zurückzuführen wären, die Werte für D und P und daraus μ be-

rechnet. Dabei wird der Wert für μ im Mittel 2 % kleiner und außerdem zeigen die aus den einzelnen Temperaturintervallen berechneten Momentwerte Abweichungen derselben Größe.

4. Aceton. Untersucht wurde Aceton von Kahlbaum für analytische Zwecke, dargestellt aus der Bisulfitverbindung. Nach chemischem Befund läßt sich Aceton quantitativ nicht trocknen, so daß zunächst auf jede Trocknung verzichtet wurde. Erst als die Messungen gewisse Unstimmigkeiten zeigten, wurde qualitativ mittels Pottasche getrocknetes Aceton untersucht, das dann auch bessere Resultate gab. Da der Druck bei den Messungen nur wenig mehr als 100 mm betrug, waren die Korrektionen für die Dichte von vornherein sehr klein; sie wurden wie bei Äthylenoxyd abgeschätzt und dürften auf 1 ‰ richtig sein. Die Resultate sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

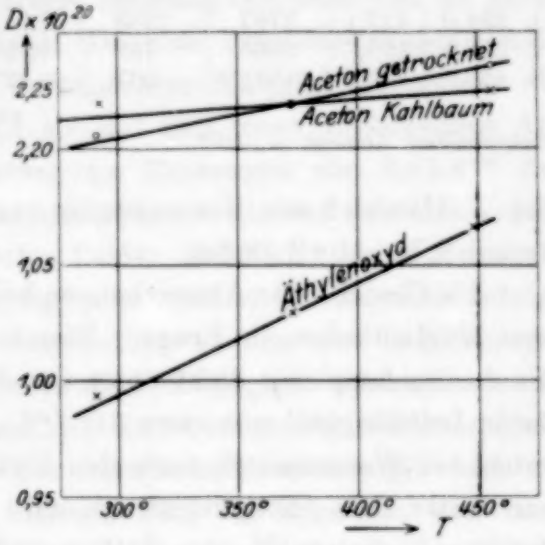


Fig. 2.

Bei beiden Acetonen liegt der Wert der Debyeschen Funktion bei Zimmertemperatur etwas über der Geraden (s. Fig. 2) durch die anderen Punkte; dementsprechend sind die ebenfalls in der Tabelle aufgeführten Werte für das Moment je nach den für die Berechnung verwandten Temperaturen etwas verschieden. Die absolut kleineren Momente und die kleineren Abweichungen vom Mittelwert ergibt die Messung an dem getrockneten Aceton. Das deutet darauf hin, daß bei absolut trockenem Aceton die Werte für μ noch kleiner ausfallen und keine Streuung mehr zeigen würden. Das ist in Übereinstimmung damit, daß aus dem kleinsten der berechneten Werte $\mu = 2{,}93$ ein Dipolglied folgt, das zusammen mit der Molekularrefraktion eine Molekularpolarisation ergibt, die 3 % größer als die gemessene ist. Aus der Differenz der Molekularpolarisation bei Zimmertemperatur und der Molekularrefraktion berechnet sich für das trockene Aceton ein elektrisches Moment $\mu = 2{,}88 \cdot 10^{-18}$. Wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, dürfte sich für reines Aceton die Molekularpolarisation noch etwas erniedrigen, so daß man bei Berücksichtigung eines Ultrarotgliedes in der Größenordnung des für Äther gefundenen für das elektrische Moment den Wert $\mu = 2{,}84 \cdot 10^{-18}$ ansetzen kann. Zum Vergleich sei angeführt,

Tabelle 9.

Absolute Temperatur	Druck mm	$\varepsilon - 1 . 10^6$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot 10^6$	$N_1 . 10^{-18}$	F	$N . 10^{-18}$	$D . 10^{20}$	$P . 10^{22}$
				Aceton Kahlbaum.				
1. 292,4	108,8	3501	1166	3,618	1,005	3,636	2,238	3,206
2. 373,0	131,4	2591	863	3,425	$1,002_5$	3,433	2,238	2,513
3. 456,1	136,9	1812	604	2,919	$1,001_5$	2,923	2,250	2,066
					aus 1 u. 2	1 u. 3	2 u. 3	
Elektrisches Moment $\mu . 10^{18}$					3,02	3,00	2,98	
				Aceton getrocknet.				
1. 291,0	117,1	3767	1253	3,913	1,005	3,932	2,216	3,190
2. 372,9	120,0	2366	788	3,128	$1,002_5$	3,135	2,238	2,515
3. 456,0	113,8	1521	507	2,427	$1,001_5$	2,430	2,271	2,086
					aus 1 u. 2	1 u. 3	2 u. 3	
Elektrisches Moment $\mu . 10^{18}$					2,95	2,94	2,93	

daß Williams* aus Messungen an verdünnten Lösungen von Aceton in Benzol $2{,}70 . 10^{-18}$ findet.

Als Ursache der Abweichungen beim wasserhaltigen Aceton kommen zwei Möglichkeiten in Frage. Einmal zeigt der Kondensator, wenn er mit Acetondampf bis dicht unter den Sättigungsdruck gefüllt wird, eine starke Leitfähigkeit von etwa 10^{-7}**. Leitfähigkeiten derselben Größen treten bei Wasserdampf nach den Untersuchungen von Wolf*** schon weit unter dem Sättigungsdruck auf. Wenn auch der Druck bei der Messung höchstens $^2/_3$ des Sättigungsdruckes betrug, wäre es denkbar, daß die noch vorhandenen Reste von Leitfähigkeit ($\sim 10^{-9}$) bei Zimmertemperatur etwas zu hohe Werte vortäuschen. Dieser Fehler wird 1 % nicht überschreiten, wie Messungen der Druckabhängigkeit von $\varepsilon - 1$ zeigen. In diesem Falle wäre allerdings zu erwarten, daß aus Messungen bei 100° und 180° beim wasserhaltigen Aceton infolge des kleineren H_2O-Moments ein zu kleines el. Moment folgen würde. Die Messungen zeigen das Gegenteil, so daß es richtiger erscheint, den Grund vor allem in einer Verbindung des Acetons mit Wasser zu suchen. Dieses Acetonwassermolekül müßte, um die großen $\varepsilon - 1$-Werte zu geben, einen Dipol besitzen, der größer als der des Acetons allein ist. Wenn dann bei höheren Temperaturen dieses Molekül zerfällt, so nimmt die Molekularpolarisation aus zwei Gründen ab, einmal, weil die großen Dipole wegfallen, und zweitens, weil jetzt neben dem Aceton H_2O-Moleküle mit einem

* J. W. Williams, Phys. ZS. **29**, 174, 1928.

** Beim getrockneten Aceton ist die Leitfähigkeit geringer.

*** K. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 884, 1927.

Moment von nur $1{,}8 \cdot 10^{-18}$ auftreten. Man kann leicht überschlagen, daß ein Wassergehalt von 1 bis 3 %, mit dem gerechnet werden muß, ausreicht, um diese Abweichungen zu erklären.

5. Das elektrische Moment des Wassermoleküls. Eine genaue Messung am Wasserdampfmolekül ist mit Rücksicht auf den kleinen Dampfdruck bei Zimmertemperatur nicht durchzuführen, außerdem müßte der Meßdruck ganz erheblich unter dem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur gehalten werden, da sich sonst an den Isolationsteilen des Kondensators nach den Untersuchungen von K. Wolf* dünne Wasserhäute bilden, die infolge ihrer starken Leitfähigkeit eine viel zu große Dielektrizitätskonstante vortäuschen. Da eine Präzisionsmessung noch aussteht, schien es nützlich, aus vorhandenem Material wenigstens die ungefähre Größe auszurechnen und sie mit den sonst vorliegenden Angaben zu vergleichen. Dazu wurden die Messungen von Zahn** der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wasserdampfes bei verschiedenen Drucken benutzt. Leider hat Zahn seine Resultate nur in Kurven wiedergegeben, so daß eine gewisse Unsicherheit infolge des Ablesefehlers entsteht. Selbstverständlich wurden nur die Messungen von Druckbereichen benutzt, bei denen die Leitfähigkeit noch nicht merklich ist, in denen also die Zahnschen Kurven der Druckabhängigkeit von $\varepsilon - 1$ normal verliefen. Für das elektrische Moment ergibt sich der Wert $\mu = 1{,}82 \pm 0{,}09 \cdot 10^{-18}$. Sicherer wird das Ergebnis, wenn man aus den $\varepsilon - 1$-Werten bei 29,6°, die mit Berücksichtigung des Ablesefehlers auf etwa 5 % richtig sein dürften, die Molekularpolarisation berechnet und davon die Molekularrefraktion abzieht. Man erhält dann unter Vernachlässigung des Ultrarotgliedes für das Moment als obere Grenze den Wert $1{,}81 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$. Zur Abschätzung der unteren Grenze wollen wir mit dem ungünstigen Falle rechnen, daß das Ultrarotglied viermal größer als das der Kohlensäure ist, d. h. daß $n^2 - 1_{\text{ultrarot}}$ für 760 mm und $0^0 = 0{,}000\,36$ ist, also schon mehr als die Hälfte des optischen Beitrages ist. Dann erniedrigt sich das Dipolglied um 3,6 % oder μ um 1,8 %, so daß wir als untere Grenze für das Moment den Wert $1{,}77 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$ erhalten. Als wahrscheinlichster Wert soll $\mu = 1{,}79 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$ gewählt werden. Zum Vergleich sei angeführt, daß die älteren Messungen von Jona*** an Wasserdampf bei höheren

* K. Wolf, l. c.
** C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 329, 1926.
*** M. Jona, Phys. ZS. **20**, 15, 1919.

Temperaturen und höheren Drucken, wo vermutlich schon die Leitfähigkeit stört, $\mu = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$ ergeben, während Williams* bei Messungen an ganz verdünnten Lösungen von Wasser in Benzol $\mu = 1{,}70 \pm 0{,}06 \cdot 10^{-18}$ findet.

Da man bei allen drei Bestimmungen keine große Genauigkeit erwarten kann, ist die Übereinstimmung befriedigend.

6. Ehe wir auf die Molekülmodelle von Methyl- und Äthyläther eingehen, soll in folgender Weise versucht werden, Rechenschaft zu geben von der Tatsache, daß Dipolmoleküle teils Neigung zu Assoziation, sei es im Sinne von Schwarmbildung oder der Bildung von Mehrfachmolekülen, teils fast keine Andeutung von gegenseitiger Beeinflussung zeigen.

Moleküle der ersten Art haben immer große van der Waalssche Konstanten a und b und hohen Siedepunkt (das parallele Anwachsen von a und b mit dem Siedepunkt ist ja fast durchweg erfüllt). Debye** hat darauf hingewiesen, daß ein Mehrfachmolekül, wenn es stabil sein soll, ein ausgesprochenes Minimum der potentiellen Energie besitzen muß. Je größere Schwankungen die potentielle Energie zweier sich berührender Moleküle zeigt, wenn man die Moleküle relativ zueinander alle möglichen Lagen annehmen läßt, um so stabiler wird der Komplex sein oder desto größer wird nach dem Boltzmannschen Prinzip die Wahrscheinlichkeit für die Zustände kleinster potentieller Energie werden. Es wird vor allem um so größerer kinetischer Energie der Molekülbewegung, d. h. höherer Temperaturen bedürfen, um den Verband zu lösen (Temperaturabhängigkeit der Assoziation). Es leuchtet ein, daß mit wachsender Unsymmetrie im Felde des einzelnen Moleküls die Änderungen der potentiellen Energie der sich anlagernden Moleküle als Funktion ihrer gegenseitigen Lage größer werden, so daß wir beim Vorhandensein eines Dipols Neigung zur Assoziation zu erwarten hätten.

Der Assoziation oder der Einwirkung des Dipolfeldes des einen Moleküls auf ein anderes in der Nähe befindliches Molekül, können nun zwei Umstände entgegenwirken. Einmal werden bei einem im Innern eines ausgedehnten Moleküls sitzenden Dipols die äußeren Teile (z. B. Seitenketten) das Eindringen des zweiten Moleküls in den wirksamen Bereich des Dipolfeldes, dessen Kraftwirkung mit der dritten Potenz der Entfernung abfällt, verhindern; Fall der räumlichen Behinderung. Zweitens können äußere Elektronen, die das Molekül ganz oder teilweise

* J. H. Williams, ebenda **29**, 204, 1928.
** Handb. d. Radiologie VI, S. 633 ff.

umlaufen, den Dipol stark elektrostatisch abschirmen. Das resultierende elektrische Feld wird dann einen hohen Symmetriegrad besitzen, sich also in größerer Entfernung dem Quadrupol- oder Oktupolfeld nähern, d. h. edelgasähnlich werden. In diesem Falle haben wir tiefen Siedepunkt zu erwarten. Ein charakteristisches Beispiel dieser elektrostatischen Abschirmung stellt das HCl-Molekül dar, von dem wir beinahe sicher wissen, daß die Außenelektronen des Cl mit dem H-Elektron eine gemeinsame Achterschale bilden. Die hohe Symmetrie der Elektronenhülle folgt schon aus der* geringen Lichtzerstreuung; auf die gemeinsame Elektronenhülle weist das Molekülgitter des festen HCl hin.

Zeigt ein Molekül Assoziation und beträchtliche van der Waalssche Konstanten, so wird der Dipol an der Außenseite des Moleküls sitzen (die Alkohole, Acetone usw.), und es wird in der Berechnung der van der Waalsschen Konstanten das Dipolfeld eine wesentliche Rolle spielen. Hier werden die Abweichungen von der Debyeschen Theorie bei Flüssigkeiten besonders groß werden, vgl. die Arbeiten von Graffunder** und Malsch***. Zeigt dagegen ein Molekül keine Assoziation und dennoch hohen Siedepunkt, so deutet das darauf hin, daß das Dipolfeld infolge der räumlichen oder elektrostatischen Abschirmung bei der Molekülattraktion nur von untergeordneter Bedeutung ist. Das van der Waalssche a wird dann im wesentlichen auf die Debyesche Anziehung der Moleküle infolge ihrer wechselseitigen Induktion zurückzuführen sein.

Aus den hier entwickelten Vorstellungen lassen sich einige Anhaltspunkte für die Molekülmodelle von Methyl- und Äthyläther ableiten. Bei Äther kennen wir außer der Größe des elektrischen Moments noch die Kerrkonstante des flüssigen Zustandes**** und den bei der molekularen Lichtzerstreuung an Ätherdampf gemessenen Depolarisationsgrad†. Leider besitzen wir für den flüssigen Zustand keine einwandfreie Theorie des Kerreffekts, so daß auf eine Kombination der beiden Molekülkonstanten verzichtet werden muß. Dazu kommt, daß sich aus dem Depolarisationsgrad die optische Asymmetrie nur bei Molekülen mit einer Symmetrieachse berechnen läßt. Bei Methyl- oder Äthyläther, wo am O-Atom sicher ein stumpfer Winkel auftritt, ist die Gleichsetzung der Polarisierbarkeit in zwei zur größten Länge des Moleküls senkrechten Richtungen

---

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 711, 1927.
** W. Graffunder, l. c.
*** J. Malsch, l. c.
**** R. Leiser, Abhandlungen der Bunsengesellschaft. 1910.
† A. S. Ganesan, Phil. Mag. **49**, 1216, 1925.

nicht mehr statthaft. Es erscheint daher verfrüht, für das Äthermolekül ein detailliertes Modell abzuleiten. Immerhin scheint es nützlich, darauf hinzuweisen, auf welche Punkte dabei später geachtet werden müßte, und zwar sollen die Molekülmodelle von Methyl- und Äthyläther im Zusammenhang diskutiert werden.

Der Umstand, daß Äther trotz seines erheblichen Moments praktisch keine Assoziation im flüssigen Zustand zeigt, und daß wir trotz der großen Dichten, wie die Versuche von Herweg, Kautzsch, Lertes und auch Isnardi zeigen, das innere Feld, wenigstens in erster Näherung, vernachlässigen dürfen, deutet auf starke elektrostatische oder räumliche Abschirmung hin, die das Dipolfeld nach außen unwirksam macht. Bei

Fig. 3.

$(CH_3)_2O$ muß das in noch höherem Maße der Fall sein, da trotz des größeren Moments der Siedepunkt 58° tiefer liegt und dementsprechend auch die van der Waalsschen Konstanten kleiner sind, es sei denn, daß man die Zunahme dieser Konstanten bei Äther ausschließlich auf seine größere Elektronenpolarisierbarkeit zurückführen will.

Aus dem negativen Vorzeichen der Kerrkonstante folgt, daß die Momentachse senkrecht auf der Achse der größten optischen Polarisierbarkeit steht (siehe Fig. 3a), was ohne weiteres plausibel ist, wenn wir für die beiden Äther gewinkelte Modelle annehmen (siehe Fig. 3). Für den Winkel am O-Atom ist jedenfalls bei Methyläther ein Winkel von 109° zu erwarten (nach allgemeiner chemischer Erfahrung bei der Substitution von C-Atomen durch O-Atome in Ringsystemen scheint dieser Winkel immer am Sauerstoff mit zwei einfachen Bindungen aufzutreten). Daß beim Längerwerden der Seitenketten sich der Winkel verkleinert, wäre denkbar in Analogie zu der von Williams* und Weissgerber** vermuteten gegenseitigen Anziehung solch langer Seitenketten bei Paraderivaten des Benzols.

* J. W. Williams, Phys. ZS. **29**, 271, 1928.
** A. Weissgerber, ebenda **29**, 272, 1928.

Nach der Theorie von Lewis* sind die Elektronen den einzelnen Atomen in der Art der Fig. 3b zugeordnet.

Den Einbau des elektrischen Moments könnte man so verstehen, daß die acht Elektronen der aufgefüllten *L*-Schale vom O-Atom infolge der starken Polarisation des O-Atoms durch die benachbarten C-Atome das Molekül ganz oder zum Teil umlaufen.

Daß das Ultrarotglied der beiden Äther größer als bei CO_2 ist, erscheint plausibel.

Zusammenfassung. Es wird mit einer früher eingehend beschriebenen Versuchsanordnung die Temperaturabhängigkeit von $\varepsilon - 1$ unterhalb des Sättigungsdruckes bei Zimmertemperatur an Methyl- und Äthyläther, Äthylenoxyd und Aceton zwischen Zimmertemperatur und 180° gemessen.

Einige mit einer verbesserten Dumasmethode gewonnene genaue Dampfdichten, wie sie zu Momentbestimmungen notwendig sind, werden ebenfalls angegeben, dabei werden die Abweichungen von den Werten anderer Autoren sowie die möglichen Fehlerquellen, vor allem bei der Methode von Schulze, diskutiert.

Für Äther ergibt sich für das elektrische Moment der Wert $1{,}14 \cdot 10^{-18}$, für Methyläther $1{,}29 \cdot 10^{-18}$. Die ungefähre Größe des ultraroten Beitrages zur Molekularpolarisation wird angegeben. Bei den Messungen an Äthylenoxyd, dessen Moment sich zu $1{,}88 \cdot 10^{-18}$ ergibt, wird gezeigt, daß sich aus den Messungen der Druckabhängigkeit von $\varepsilon - 1$, falls sich keine Mehrfachmoleküle bilden, die Abweichungen vom idealen Gasgesetz bestimmen lassen, und daß es möglich ist, auf solche Weise Dampfdichten bei verschiedenen Drucken unterhalb einer Atmosphäre und bei verschiedenen Temperaturen auf $1\,‰$ genau zu messen. Die Messungen an Aceton für analytische Zwecke zeigen Anomalien, die bei getrocknetem Aceton kleiner werden. Als Grund wird eine Verbindung des Acetons mit dem Wasser vermutet; daneben kann vielleicht eine kleine Leitfähigkeit der bei Zimmertemperatur auftretenden Absorptionsschicht eine etwas zu große Dielektrizitätskonstante vortäuschen.

Das elektrische Moment des Wassermoleküls wird aus den Messungen von C. T. Zahn zu $1{,}79 \pm 0{,}05 \cdot 10^{-18}$ bestimmt.

---

* G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. Amer. Chem. Soc. Monogr., Series 1923 und Handb. d. Phys. XXIV, S. 510 ff.

Es werden einige Anhaltspunkte für das Modell des Äthermoleküls gegeben und zur Erklärung der fehlenden Assoziation auf die elektrische und räumliche Abschirmung des Dipolfeldes hingewiesen, nachdem vorher der Zusammenhang zwischen molekularen Feldern, Assoziation und den van der Waalsschen Konstanten besprochen worden ist.

Herrn Prof. Gans möchte ich auch an dieser Stelle für sein großes Interesse am Fortgang der Arbeit herzlich danken.

Der Helmholtz-Gesellschaft danken wir für die weitere Überlassung einiger Kondensatoren.

Königsberg, II. Physikalisches Institut, den 25. Juli 1928.

Über den Ramaneffekt an wässerigen Lösungen und über den Polarisationszustand der Linien des Ramaneffekts.

Von **A. Carrelli, Peter Pringsheim** und **B. Rosen** in Berlin*.

(Eingegangen am 9. August 1928.)

Die Ramanspektra von reinem Wasser sowie wässerigen Lösungen von HNO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$, NH_4NO_3 und NH_3 bei Erregung mit Hg-Bogenlicht werden photographiert und die Zusammenhänge zwischen den in diesen Spektren auftretenden Frequenzendifferenzen und den ultraroten Eigenfrequenzen diskutiert; dabei zeigt es sich, daß anscheinend auch optisch inaktive Kernschwingungen im Ramaneffekt zur Wirkung kommen. Aufnahmen an Lösungen von NaCl und HCl ergeben erwartungsgemäß keine verschobenen Linien; vermutlich werden solche auch an Kristallen nur durch Kernschwingungsfrequenzen von Molekülgruppen und nicht durch die aus Reststrahlmessungen bekannten Schwingungen der ganzen Ionengitter verursacht. — Der Polarisationsgrad der einzelnen Linien des Ramanspektrums wird untersucht und nachgewiesen, daß dieser nicht einheitlich ist, sondern je nach dem an der Streuung beteiligten Teilmechanismus des Moleküls sehr verschiedene Werte besitzt.

Nachdem über den Ramaneffekt an flüssigen Verbindungen und festen Kristallen quantitative Resultate in größerer Zahl erhalten worden** sind und es Raman selbst gelungen ist, den Effekt zum mindesten qualitativ auch an einigen Gasen oder Dämpfen zu beobachten, lag es nahe, die Untersuchungen weiterhin auf wässerige Lösungen auszudehnen. Sobald es sich um Substanzen handelt, deren Löslichkeit eine hohe molare Konzentration gestattet (von der Größenordnung einiger Molprozente) liegen die Verhältnisse für die zu erwartenden Intensitäten sehr viel günstiger als bei Gasen von Atmosphärendruck oder von noch geringerer Dichte.

1. Ramanbanden des Wassers. Zunächst mußten natürlich die von Raman bereits durchgeführten Aufnahmen an reinem Wasser wiederholt werden. Dabei zeigte es sich, daß das Berliner Leitungswasser bei Erregung mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge 3650 Å eine recht kräftige blauviolette Fluoreszenz aufweist, deren Spektrum anscheinend aus einer sehr breiten und wenig definierten kontinuierlichen Bande besteht. In von der Firma Kahlbaum geliefertem destillierten Wasser ist diese Fluoreszenz kaum weniger intensiv, offenbar weil die sie verursachende spurenweise Verunreinigung bei einfacher Destillation mit-

---

* Vorgetragen auf dem 6. Kongreß der Assoziation der Russischen Physiker im Moskau, 6. August 1928.

** Literatur bei Peter Pringsheim, Naturwissensch. **16**, 597, 1928. Ferner: Peter Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.

gerissen wird; dagegen ist sie im sogenannten „Leitfähigkeitswasser", das von der gleichen Firma für bestimmte Zwecke mit besonderer Sorgfalt gereinigt wird, zwar auch subjektiv gerade noch beobachtbar, aber auf Spektrogrammen eben wegen der großen Breite und Unschärfe der Bande selbst bei sehr langen Expositionszeiten nicht mehr sicher zu erkennen Es bleiben dann allein noch die bereits von Raman beschriebenen „Ramanbanden" des Wassers, jedesmal in einem Frequenzenabstand $\Delta\nu =$ etwa $3450\,\mathrm{cm}^{-1}$ von der erregenden Linie, und zwar haben wir drei solche Banden ausmessen können, angeregt durch die Hg-Linien 3650, 4046 und 4358 Å. Diese Banden sind im Gegensatz zu den verschobenen Linien, wie sie an organischen Flüssigkeiten oder an Kristallen gewonnen werden, ziemlich verwaschen mit einer mittleren Breite von etwa 60 Å, daher denn auch die Angaben der Frequenzendifferenzen nur auf geringe Genauigkeit Anspruch machen können und die ungefähre Übereinstimmung mit der Frequenz einer allerdings sehr kräftigen unter den zahlreichen Ultrarotbanden des Wassers ($\lambda = 3{,}01\,\mu$; $\nu = 3320\,\mathrm{cm}^{-1}$) kaum eine wirkliche Bedeutung besitzt.

2. Wässerige Lösungen. Zur Untersuchung gelangte eine Anzahl von Substanzen, die gleichartige Molekülgruppen enthielten, um auch hier wieder auf diese Weise Aufschlüsse über die Zugehörigkeit der beobachteten Frequenzen zu bestimmten Bindungen zu erhalten; nämlich: Salpetersäure (HNO_3), Natriumnitrat ($NaNO_3$), Natriumnitrit ($NaNO_2$), Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) und Ammoniak (NH_3), ferner Natriumchlorid (NaCl) und Salzsäure (HCl). Die Salzlösungen waren alle bei Zimmertemperatur gesättigt, Ammoniak war 25%ig, Salpetersäure etwa 60%ig, Salzsäure $\frac{1}{2}$ normal.

Die Lösungen von NaCl und HCl ergaben auch bei lange fortgesetzten Aufnahmen keine Andeutung neuer Linien, offenbar weil sie, bei vollständiger Dissoziation, keine Molekülgruppen mit wohldefinierten Kernschwingungsfrequenzen enthalten. Dagegen erscheinen bei Durchstrahlung aller übrigen angeführten Lösungen mit dem Lichte eines Hg-Bogens bereits nach wenigen Stunden typische Ramanspektra auf der Platte. Die Versuchsanordnung war dabei die auch schon früher verwandte: die horizontal stehende Hg-Bogenlampe wurde durch ein lichtstarkes Linsensystem im Inneren der Flüssigkeit etwas verkleinert abgebildet, das von dem Bild ausgehende Streulicht fiel „end on" auf den unmittelbar daneben stehenden Spalt eines Glasspektrographen. Es wurden ausschließlich Andresaplatten von Agfa benutzt.

Tabelle 1 enthält alle von uns ausgemessenen Linien, die sämtlich, da jede Frequenzendifferenz sich mindestens zweimal im Spektrum wiederholt, eindeutig den Primärlinien zugeordnet werden konnten.

Tabelle 1.

Substanz	Erregende Linie		Ramanlinie		$\Delta\nu$
	λ	ν	λ (Å)	ν (cm^{-1})	(cm^{-1})
HNO_3	4046	24 705	4155	24 060	645
			4161	24 025	680
			4209	23 750	955
			4225	23 660	1045
			4272	23 400	1305
	4358	22 937	4484	22 295	642
			4495	22 240	697
			4550	21 970	967
			4568	21 883	1053
			4622	21 630	1307
$NaNO_2$	4046	24 705	4225	23 662	1043
	4078	24 515	4258	23 478	1037
	4358	22 937	4568	22 885	1052
$NaNO_2$*	4358	22 937	4495	22 241	696
			4513	21 152	785
			4621	21 634	1303
			(4828)	20 786	2151
NH_4NO_3	3650	27 387	3790	26 377	1010
	3655	27 352	3797	26 329	1023
	3663	27 290	3804	26 280	1010
NH_3	4046	24 705	4671	21 400	3304
			4687	21 330	3374
	4358	22 937	5097	19 613	3324
			5116	19 541	3396

In der folgenden Tabelle 2 sind die gemittelten $\Delta\nu$-Werte und die daraus berechneten ultraroten Wellenlängen λ_{Ra} für dieselben Lösungen nochmals zusammengestellt, die den kräftigsten Linien in linienreichen Spektren entsprechenden Frequenzendifferenzen sind durch ein bzw. zwei Kreuze hervorgehoben; unter $\lambda_{u.r.}$ sind die Wellenlängen wirklich gemessener Ultrarotbanden eingetragen, soweit wir solche in der Literatur finden konnten.

* Auf einer Platte, die mit geringerer Dispersion und weiterem Spalt aufgenommen war, konnten auch die entsprechenden durch 3650 und 4047 Å angeregten Ramanlinien (allerdings mit kleinerer Meßgenauigkeit) identifiziert werden, so daß auch hier die Zuordnung, abgesehen etwa von der letzten in Klammern gesetzten Linie, außer Frage steht.

Tabelle 2.

Substanz	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	$\lambda_{u.r.}$	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	$\lambda_{u.r.}$	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	$\lambda_{u.r.}$
HNO_3 . .	642	14,28	—	697	13,9	—	961	11,92	—
$NaNO_3$.	—	—	14,44	—	—	—	—	—	12,04
$NaNO_2$.	—	—	—	696	13,9	—	785	—	—
NH_4NO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_3 . .	3314	3,02	[3,0]	3385	2,95	[3,0]	—	—	—

Substanz	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	$\lambda_{u.r.}$	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	$\lambda_{u.r.}$
HNO_3 . . .	1050×	9,52	—	1307××	7,65	—
$NaNO_3$ . .	1044×	9,58	[9,6]	—	—	7,12
$NaNO_2$ . .	—	—	—	1303××	7,67	—
NH_4NO_3 . .	1015×	9,84	—	—	—	—

Beim Vergleich der Zahlen in Tabelle 2 fallen folgende Zusammenhänge sofort auf: alle drei Verbindungen, die das NO_3-Ion enthalten, ergeben eine Frequenzendifferenz $\Delta\nu \sim 1040\,cm^{-1}$, und zwar ist diese bei zweien unter ihnen die einzige, die überhaupt mit beobachtbarer Intensität vorkommt. Wird man daher diese Frequenz wohl sicher dem NO_3-Ion zuschreiben, so ist dagegen die fast genaue Koinzidenz zweier anderer Frequenzen, die sich beim HNO_3 und $NaNO_2$ wiederholen, bei $NaNO_3$ dagegen fehlen, einigermaßen überraschend — um so mehr, als die Linien mit dem $\Delta\nu \sim 1305\,cm^{-1}$ in den beiden genannten Spektren die bei weitem größte Intensität aufweisen. Im Spektrum des Ammoniak schließlich finden sich nur zwei $\Delta\nu$-Werte, beide wenig über $3300\,cm^{-1}$, die merkwürdigerweise beim Ammoniumnitrat wieder fehlen, obwohl das letztere mit dem Ammonik in wässeriger Lösung ($NH_4 + OH$) das NH_4-Ion gemein hat. Diese Frequenzen bzw. die ihnen entsprechenden ultraroten Wellenlängen $\sim 3\,\mu$ glauben wir, in Analogie mit den an organischen Verbindungen über die C–H-Bindung gemachten Erfahrungen, der Bindung N–H, möglicherweise zum mindesten die eine von ihnen auch dem O–H-Ion zuschreiben zu müssen. Ebenso wie im Spektrum des Ammoniaks selbst kommen im Ultrarotspektrum zahlreicher die N–H-Gruppe enthaltender organischer Verbindungen stets intensive Banden bei $3\,\mu$ vor, die von den betreffenden Autoren* gleichfalls auf diese Weise gedeutet werden. Erwähnt sei, daß dort allerdings häufig auch noch eine Bande bei $6\,\mu$ beobachtet worden ist, als deren erste Oberschwingung dann die Bande bei $3\,\mu$ angenommen wird. Die gleichen

* Zum Beispiel E. O. Saland, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 74, 1926.

Einwände, die bereits gegen die analoge Deutung der C–H-Bande bei 3,4 μ als Oberschwingung einer Grundfrequenz bei 6,8 μ erhoben wurden, wären hier wohl abermals geltend zu machen*.

Sucht man auch für die NO_3-Gruppe nach Zusammenhängen zwischen den Frequenzendifferenzen der Ramanlinien und wirklich gemessenen Ultrarotbanden, so findet man, daß von den am HNO_3 beobachteten $\Delta\nu$-Werten sich drei ziemlich zwanglos mit Absorptionsbanden identifizieren lassen, die Cl. Schaefer und M. Schubert** am festen $NaNO_3$ aufgefunden haben: die Abweichungen sind nicht größer als die zwischen den von diesen Autoren mitgeteilten Werten, die sie an den Nitraten des Rubidiums, Bariums, Bleis erhalten haben, und die sie durchweg dem NO_3-Ion zuweisen. Unter den auf diese Weise eingeordneten λ_{Ra}-Werten fehlt aber gerade derjenige bei 9,6 μ, den wir als einzigen im Ramanspektrum der wässerigen Natriumnitratlösung nachweisen konnten und der mit großer Intensität auch bei den beiden anderen von uns untersuchten Nitraten vorkommt. Nun hat Cl. Schaefer*** mit seinen Mitarbeitern eine weitgehende Analogie zwischen den Ultrarotspektren der Nitrate und Carbonate, soweit es sich um die von den Gruppen NO_3 bzw. CO_3 herrührenden Frequenzen handelt, festgestellt. Beim $CaCO_3$ etwa werden optisch gemessen die Absorptionsbanden, die in der ersten Kolonne der Tabelle 3 angegeben sind, mit Ausnahme des in [ ] gesetzten

Tabelle 3.

Den „Grundfrequenzen" entsprechende Ultrarotbanden (λ in μ).

Kalkspat	Natriumnitrat
6,7	7,1
[9,1]	[9,6]
11,4	12,0
14,2	14,4

Wertes. Die Existenz einer dieser letztgenannten Bande entsprechenden optisch inaktiven Grundfrequenz wird angenommen, um aus ihr und den drei anderen Grundfrequenzen durch Kombinationen eine große Zahl weiterer beobachteter Ultrarotbanden von kleinerer Intensität herleiten zu können. Zur gleichen Annahme wird aber auch auf rein theoretischem Wege Kornfeld**** geführt: er errechnet auf Grund der Bornschen

* Vgl. Peter Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.
** Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **55**, 577, 1918.
*** Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.
**** H. Kornfeld, ebenda **26**, 205, 1924.

Gittertheorie für die CO_3-Gruppe vier Grundfrequenzen, von denen die eine bei 9,1 μ liegt und kein elektrisches Moment besitzt, also optisch nicht aktiv ist. Vergleicht man nun die zweite Vertikalreihe der Tabelle 3 mit der ersten, so sieht man, daß die analoge optisch nicht aktive Grundfrequenz der NO_3-Gruppe gerade da liegen dürfte, wo wir sie nach den Ramanspektren erwarten sollten, nämlich bei 9,6 μ.

Diese noch ziemlich hypothetische Analogie erhält vielleicht durch folgende Überlegung eine Stütze: Landsberg und Mandelstam* erwähnen in ihrer vorläufigen Mitteilung eine einzige von ihnen am Kalkspat beobachtete Ramanlinie, deren $\Delta\nu$-Wert einer Ultrarotbande bei 9,1 μ entspricht — also genau mit der optisch inaktiven Bande von Cl. Schaefer zusammenfällt**. Ist diese Übereinstimmung mehr als ein bloßer Zufall, so bedeutet das, daß solche sonst nur thermisch anzuregende Schwingungen ohne elektrisches Moment im Ramaneffekt gleichwohl in Aktion treten***, und dann wird man zunächst die $\Delta\nu$-Werte, die in Ramanspektren vorkommen und sich nicht mit bekannten ultraroten Absorptionsbanden in Zusammenhang bringen lassen, auf das Vorhandensein optisch inaktiver Schwingungen zurückführen. Das gilt natürlich nicht für solche Fälle wie die kürzlich beschriebenen langwelligen Banden des Quarzes, dessen Ultrarotspektrum in diesem Spektralgebiet einfach noch nicht ausreichend erforscht ist.

In Lösungen können selbstverständlich nur solche Atombindungen zum Auftreten von Ramanlinien Anlaß geben, die in der Lösung erhalten bleiben, also eben von Gruppen wie NO_3, NO_2, NH_4 usw.; das Ausbleiben von Ramanspektren an den Lösungen von NaCl und HCl entsprach daher durchaus der Erwartung. Es scheint uns aber sehr möglich, daß dasselbe sich auch an Kristallen wiederholen wird, d. h. daß man auch dort nur diejenigen ultraroten Frequenzen in den Ramanspektren wiederfinden wird, die von bestimmten Gruppenmolekülen herrühren, nicht aber jene, die dem gesamten Ionengitter angehören. Denn betrachtet man als streuende Individuen die einzelnen Ionen, so mögen wohl solche, die aus einer Gruppe wie CO_3 NO_3 usw. bestehen, beim Streuprozeß das ihrer Eigenfrequenz entsprechende Quant $h\nu_k$ der einfallenden Strahlung

---

* G. Landsberg und L. Mandelstam, Naturwissensch. **16**, 557, 1928.

** Zusatz bei der Korrektur: Auf diesen Zusammenhang hat inzwischen auch Kornfeld selbst aufmerksam gemacht. (Naturwissensch. **16**, 653, 1928.)

*** Sollte dies richtig sein, so könnten im Gegensatz zu der in Naturwissenschaften **16**, 605, 1928 in der Anmerkung ausgesprochenen Vermutung auch die Kernschwingungsfrequenzen homöopolarer Moleküle, wie N_2, O_2 usw., Ramanlinien ergeben.

entziehen bzw. an sie abgeben. Für das einzelne Na^+- oder Cl^--Ion eines NaCl-Gitters dagegen gilt das gleiche nicht mehr, hier schwingt nur das ganze Gitter kohärent, und also nur wenn man als Streukörper einen größeren Komplex (etwa einen Smekalschen „Idealkristall") anzunehmen hätte, möchte dessen Eigenfrequenz (also z. B. die Reststrahlenfrequenz des Steinsalzes) im Ramanspektrum zur Geltung kommen. Wenn diese Frage auch zurzeit noch nicht eindeutig beantwortet werden kann, so sind zum mindesten bis jetzt ausschließlich Ramanspektra beobachtet worden, deren $\Delta\nu$-Werte sich aus den inneren Gruppenfrequenzen herleiten lassen*.

3. Polarisationszustand der Ramanlinien. Raman hat in seiner ersten Veröffentlichung über die neue Strahlung mitgeteilt, daß diese ungefähr ebenso stark polarisiert sei wie die gleichzeitig auftretende normale Tyndallstrahlung; die Angabe bezieht sich auf Beobachtungen, die bei Einstrahlung von weißem Licht nach der Methode der komplementären Filter angestellt wurden und gilt also nur für einen Mittelwert der totalen mit veränderter Wellenlänge gestreuten Intensität**. Um über den Polarisationszustand der individuellen verschobenen Linien bei monochromatischer Erregung Aufschluß zu erhalten, modifizierten wir die bisher verwandte Versuchsanordnung derart, daß wir die schmalste Stelle des durch die Hg-Lampenstrahlung erzeugten Streukegels mit Hilfe einer Linse von großer Öffnung durch ein Nicolsches Prisma hindurch auf den Spektrographenspalt abbildeten. Als streuende Flüssigkeit diente zunächst Toluol. Bereits bei subjektiver Beobachtung ließ sich erkennen, daß für die am deutlichsten mit dem Auge wahrnehmbaren Ramanlinien (vor allem die blaugrüne Linie nahe 5000 Å) die Intensität sich bei Drehen des Nicols im selben Sinne änderte wie für die unverschobenen Hg-Linien; es ergab sich eine Helligkeitsabnahme bei Drehung des Nicols aus der Stellung, in der der elektrische Vektor des durchgelassenen Lichtes parallel mit dem des Primärlichtes schwingt, in die dazu senkrechte Stellung.

Für die photographischen Aufnahmen haben wir mit Hilfe eines Wollastonprismas zwei Bilder des Streukegels auf den Spalt entworfen,

* Ob die Schwingungen im Quarz der Gruppe SiO_2 oder dem Gitter als Ganzem zugehören, muß zum mindesten als noch unentschieden gelten.

** Zusatz bei der Korrektur: Die ungleiche Polarisation der einzelnen Ramanlinien bei spektraler Zerlegung des Streulichtes ist inzwischen bereits in einer Zuschrift an die Nature (**122**, 169, 1928) von C. V. Raman und K. S. Krishnan mitgeteilt worden.

so daß man auf der Platte unmittelbar untereinander zwei Bilder erhält. Die Bilder geben die Intensitäten der || bzw. ⊥ zum elektrischen Vektor des erregenden Lichtes schwingenden Komponente des Streulichtes wieder.

Tabelle 4 enthält in der ersten Kolonne die $\Delta\nu$-Werte der Ramanlinien des Toluols, die bereits aus früheren Arbeiten bekannt sind. In der zweiten und dritten Kolonne sind die Verhältnisse zwischen den Intensitäten der zu diesen $\Delta\nu$ gehörigen Linien in beiden Bildern angegeben, und zwar sowohl wie sie in den durch die violette wie in den durch die blaue Hg-Linie ausgelösten Ramanlinien zutage treten. Linien von sehr geringer Deutlichkeit wurden nicht mit aufgenommen. Die Intensitätsangaben sind Mittelwerte aus den Schätzungen zweier unabhängiger Beobachter, die nur sehr wenig voneinander abweichen.

Tabelle 4.
Polarisationsgrad der Ramanlinien in Toluol.

$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Erregt durch 4046 Å	Erregt durch 4358 Å
	⊥ : ∥	⊥ : ∥
210	—	1
515	—	0,7
620	—	0,9
782	0,1	0,2
998	0,3	0,1
1023		
1208	0,2	0,2
1372	0,8	0,7
1602	0,9	0,8
2915	0,3	0,2
3052	0,7	0,7

Sind, wie gesagt, die Angaben dieser Tabelle quantitativ auch nicht verwertbar, so steht es doch ganz außer Frage, daß der Polarisationszustand der einzelnen Linien ein sehr verschiedener ist. Besonders auffallend ist das beim Vergleich der beiden letzten Zeilen der Tabelle, deren Linien wir den CH-Bindungen zuschreiben zu dürfen glaubten: die dem CH des Benzolringes entsprechende Linie ($\Delta\nu = 3052$) ist weitgehend depolarisiert, die von dem aliphatischen Substituenten herrührende ($\Delta\nu = 2915$) dagegen praktisch vollkommen polarisiert. Analoge Resultate haben wir auch in Benzol (Tabelle 5), in CCl_4 (Tabelle 6) und in HNO_3 erhalten; im letzten Falle ist die Linie, die der optisch inaktiven Frequenz zugeordnet wurde, von den anderen Linien in bezug auf Polarisation nicht wesentlich verschieden.

Tabelle 5.
Polarisationsgrad der Ramanlinien in Benzol.

$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Erregende Linie	
	4046 Å $\perp : \parallel$	4359 Å $\perp : \parallel$
615	0,9	1,0
867	1,0	—
995	0,6	0,7
1183	0,9	1,0
1479	—	1,0
1591	—	1,0
1605		
3059	0,8	0,7

Tabelle 6.
Polarisationsgrad der Ramanlinien in CCl_4.

$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Erregende Linie		
	4046 Å	4359 Å	
	$\perp : \parallel$	posit. $\perp : \parallel$	antist. $\perp : \parallel$
217	—	0,9	0,7
315	0,9	0,9	0,8
458	0,05	0,05	0,05
757	0,7	0,7	—

Bemerkenswert ist, daß die entsprechenden Ramanlinien in Benzol und Toluol nicht immer denselben Polarisationsgrad aufweisen, was bei der Betrachtung der Platten noch deutlicher als aus den Messungen zum Vorschein kommt; im allgemeinen sind die Linien des Benzols weniger polarisiert als diejenigen des Toluols. Ob man das mit der geringeren Polarität (vollkommeneren Symmetrie) des Benzolmoleküls in Zusammenhang bringen darf, ist zum mindesten zweifelhaft, da ja andererseits eine Linie ($\Delta\nu = 458\,\text{cm}^{-1}$) des CCl_4 fast vollkommen polarisiert ist.

Es scheint uns sicher zu sein, daß einige Ramanlinien stärker polarisiert sind als die zerstreuten Linien des Hg-Spektrums; der Unterschied im Polarisationsgrad der positiven und antistokesschen Ramanlinien in CCl_4 ist dagegen vielleicht nur durch ihre ungleichen Intensitäten vorgetäuscht.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1928.

Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium. II.

Von **A. E. van Arkel** und **M. G. van Bruggen** in Eindhoven (Holland).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1928.)

Bei starker Deformation werden bei einer Rekristallisation, welche durch die inneren Spannungen verursacht wird, die sich bildenden Kristalle so klein, daß wieder eine Rekristallisation eintreten kann. Diese zweite Art der Rekristallisation ist nun nicht nur von dem Bearbeitungsgrad, sondern, im Gegensatz zu der früher besprochenen Bearbeitungsrekristallisation, in hohem Maße von dem Ausgangszustand des Materials abhängig. — Untersuchungen über die Rekristallisation an reinem Aluminium ergaben, daß im Vergleich mit technischem Aluminium die Erscheinungen nur quantitativ verschieden sind. Die Erscheinungen sind aber viel verwickelter, weil beim reinen Aluminium die sogenannte Oberflächenrekristallisation viel schneller verläuft als beim technischen Aluminium und dadurch nicht so leicht von der Bearbeitungsrekristallisation zu trennen ist. Daher bedarf auch die früher aufgestellte Verfestigungsregel beim reinen Aluminium einer kleinen Einschränkung.

In einer früheren Arbeit* sind Rekristallisationserscheinungen beschrieben, wie sie bei technisch reinem Aluminium nach schwacher Deformation auftreten. Es wurde dabei angenommen, daß die inneren Spannungen nach der Kaltverformung die Rekristallisation hervorrufen, und diese Vorstellung war mit den Resultaten der beschriebenen Versuche sehr gut im Einklang.

Wenn die inneren Spannungen im Metall für den Ablauf der Rekristallisation, nämlich für die Zahl der sich bildenden Kerne maßgebend sind, muß man natürlich erwarten, daß die Zahl der Kerne mit der Größe der Deformation fortwährend zunimmt, daß also nach vollständiger Rekristallisation sich immer mehr Kristalle ausbilden. Für kleine Deformationen ist dies auch tatsächlich der Fall, und wir fanden, daß die Abhängigkeit der Kernzahl n von der Deformation ungefähr durch eine Formel

$$\log n = \alpha D$$

wiedergegeben werden kann. Hier bedeutet α eine Konstante, die noch von der Art der Deformation und von der Temperatur abhängig sein kann. Die eintretende Rekristallisation würde man nach Alterthum** passend mit dem Namen Bearbeitungsrekristallisation bezeichnen können.

Wenn man nun mit Hilfe dieser Formel eine Schätzung anstellt, wie groß die Zahl der Kristalle nach der Rekristallisation sein wird, falls

* ZS. f. Phys. **42**, 795, 1927.

** ZS. f. Metallkde. **14**, 417, 1922.

man das Material z. B. auf ein Zehntel der ursprünglichen Dicke heruntergewalzt hat, so findet man n schon so groß, daß jeder Kristall nur noch aus wenigen Atomen bestehen kann. Zwar würden diese Kriställchen frei von inneren Spannungen sein und aus diesem Grunde also nicht rekristallisieren können; die Kriställchen würden aber eine sehr große Oberflächenenergie haben und darum bestrebt sein, in einen energieärmeren Zustand überzugehen: es muß eine Oberflächen- (Sammel-) Rekristallisation eintreten.

Sehr wahrscheinlich begegnen wir dieser Rekristallisationsart in den Fällen, wo nach sehr starker Deformation der normalen Rekristallisation ein sehr viel langsamerer und unregelmäßiger zweiter Rekristallisationsprozeß folgt.

Die Oberflächenrekristallisation tritt, wie gesagt, nur nach sehr starker Deformation ein, verläuft aber dann scheinbar ganz unregelmäßig. Das eine Mal werden sehr große Kristalle gebildet, ein anderes Mal ist der Endzustand der Oberflächenrekristallisation ein Haufwerk von sehr vielen Kristallen von sehr verschiedener Form und Größe. Überhaupt ließ sich gar kein Zusammenhang zwischen dem Grad der Kaltbearbeitung und der Größe der Kristalle im Endzustande auffinden. Wir haben schließlich die Möglichkeit erwogen, daß die Oberflächenrekristallisation stark durch geringe Verunreinigungen des Metalls beeinflußt würde, und daß der unregelmäßige Verlauf der Oberflächenrekristallisation seinen Grund in einer ungleichmäßigen Verteilung der Beimischungen hätte. Durch Vermittlung von Herrn Z. Jeffreys, dem wir hier für sein liebenswürdiges Entgegenkommen aufs herzlichste danken möchten, hatten wir aber Gelegenheit, unsere Versuche auch an einem sehr reinen Aluminiumpräparat auszuführen, und nun zeigte sich der Verlauf der Oberflächenrekristallisation auch bei diesem Material ebenso unregelmäßig wie beim technisch reinen Aluminium.

Auf den Verlauf der Bearbeitungsrekristallisation beim reinen Aluminium kommen wir weiter unten zurück.

Es bleibt also nur noch die Möglichkeit, daß der Ablauf der Oberflächenrekristallisation noch von der Vorgeschichte des Metalls abhängig ist, daß also die Größe der Kristalle, die sich bilden, in irgend einem Zusammenhang mit dem Zustand des Materials vor der Kaltbearbeitung steht, obwohl dies nicht sehr wahrscheinlich schien, weil schon bei schwacher Kaltbearbeitung die Größe der Kristalle nur einen relativ geringen Einfluß auf den Ablauf der Bearbeitungsrekristallisation hatte. Wir fanden nämlich, daß bei gleicher Verfestigung die Zahl der sich

bildenden Kristalle unabhängig ist von dem Zustand vor der Dehnung. Um so mehr würde man bei sehr starker Deformation erwarten, daß die Verfestigung praktisch unabhängig von dem Anfangszustande sein würde.

Wir haben aber doch diesen Einfluß auf die Oberflächenrekristallisation untersucht. Als Ausgangsmaterial wurden Stäbchen eines feinkörnigen Materials gewählt, die durch zunehmende Dehnung (0 bis 20 %) deformiert und dann rekristallisiert wurden. So erhielten wir Stäbchen, deren Kornzahl sehr verschieden war; einige bestanden aus einem oder sehr wenigen Kristallen, am anderen Ende der Reihe fanden sich Stäbchen mit sehr vielen Kristallen pro Quadratmillimeter.

Die Stäbchen wurden nun alle bis auf $^1/_4$ ihrer ursprünglichen Dicke heruntergewalzt. Beim Anätzen zeigte sich, daß die ursprünglichen Kristalle noch bemerkbar waren, da verschiedene Teile des Materials noch verschieden, wenn auch ziemlich schwach reflektierten.

Die Stäbchen wurden nun alle während 10 Minuten auf 600° erhitzt. Dem Aussehen nach hat sich bei diesem Prozeß nichts geändert; die Stäbchen sehen noch genau so aus wie vor dem Erhitzen. Doch müssen wir wohl annehmen, daß die Bearbeitungsrekristallisation schon abgelaufen war, denn wir wissen, daß sowohl die Zahl der Keime als auch die Geschwindigkeit der Rekristallisation mit der Deformation zunehmen. Die Zeit, in der die Bearbeitungsrekristallisation beendigt ist, muß also aus zwei Gründen mit der Deformation abnehmen, und da wir wissen, daß bei viel kleineren Deformationen (10 % Dehnung) der Rekristallisationsprozeß schon in wenigen Minuten beendigt ist, muß bei der starken Deformation, die hier angebracht ist, die Bearbeitungsrekristallisation bei 600° sicher schon in 10 Minuten fertig sein; einige Sekunden würden schon zur vollständigen Rekristallisation genügen. Daß dies denn auch wirklich der Fall ist, folgt erstens aus der großen Weichheit des Materials und zeigt sich unmittelbar bei mikroskopischer Betrachtung und aus den Laue-Aufnahmen. Die Stäbchen, in denen sich die Bearbeitungsrekristallisation vollzogen hat, wurden nun während sehr langer Zeit auf 600° erhitzt, und dann traten allmählich noch Änderungen ein. In den Teilen des Materials, die sich durch schwache Unterschiede in der Reflexion unterscheiden, werden allmählich die Reflexionen deutlicher, und schließlich bildet sich aus jedem von ihnen wieder ein großer Kristall. Diese Kristalle nehmen nun ungefähr die Abmessungen von den Teilen des Metallstückes an, die nach dem Auswalzen schon durch ihre Reflexionen zu unterscheiden waren. Folglich finden wir nach fertiger Oberflächenrekristallisation sehr große Kristalle, wo

wir vor dem Auswalzen schon ein grobkörniges Material hatten, dagegen kleine Kristalle, wenn das Material vor dem Auswalzen feinkörnig war (Fig. 1). Bei der Oberflächenrekristallisation wachsen wieder neue Kristalle in die Gebiete, die vor der Kaltbearbeitung aus einem einzigen Kristall bestanden. Zum Beispiel würde unter geeigneten Umständen die Gußstruktur eines Metalls nach starker Kaltbearbeitung und darauf folgender Rekristallisation wieder zum Vorschein gebracht werden können.

Von dem Mechanismus der Oberflächenrekristallisation können wir uns nun folgendes Bild machen.

Beim Kaltbearbeiten eines Metalls werden die einzelnen Kristalle umorientiert werden, indem sich eine Walz- oder Faserstruktur ausbildet.

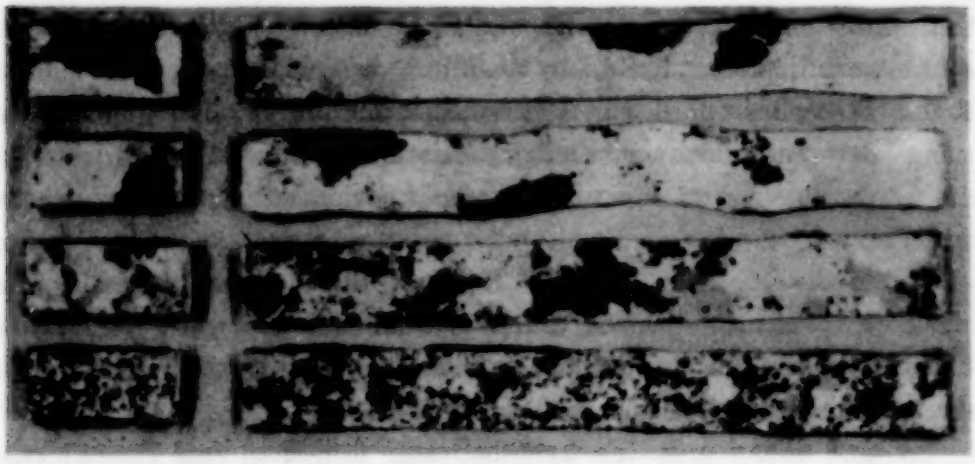


Fig. 1.

Dabei werden die einzelnen Kristallite stark deformiert werden, eventuell auch zersplittert, aber die Einstellung nach der Deformationstruktur wird nie ganz erreicht, und alle Teile, die von einem Kristallit stammen, werden im Durchschnitt eine andere Abweichung von der idealen Deformationsstruktur aufweisen als die Teile, die von einem anderen Kristallit stammen. Dieser Unterschied äußert sich nach der Deformation in den wahrgenommenen Reflexionsunterschieden zwischen den Teilen, die aus verschiedenen Kristalliten entstanden sind.

Beim Erhitzen bildet sich nun in diesem deformierten Metall eine sehr große Anzahl von neuen Kristalliten aus. Vorläufige Untersuchungen von W. G. Burgers* im hiesigen Laboratorium haben gezeigt, daß die Orientierung der Kristalle, die durch Deformation und darauf folgende Rekristallisation aus einem einzigen Kristall entstanden sind,

* W. G. Burgers und J. M. Basart, ZS. f. Phys. **51**, 545, 1928.

noch mit der Orientierung des ursprünglichen Kristalls zusammenhängt, indem diese alte Orientierung im Durchschnitt bevorzugt wird, oder daß es jedenfalls eine Vorzugsorientierung gibt, die mit der Orientierung des Mutterkristalls gesetzmäßig zusammenhängt. Nach Beendigung der Bearbeitungsrekristallisation werden also noch immer die Kristallite, die aus dem einen Kristall entstanden sind, im Durchschnitt eine andere Orientierung haben als die Kristallite, die sich aus einem anderen Kristall gebildet haben; daher bleiben auch nach vollständiger Bearbeitungsrekristallisation die Unterschiede in der Reflexion noch bemerkbar. In einem Teil des Metalls, das aus einem einzigen Kristallit entstanden ist, sind die neu auftretenden Kristallite noch zum Teil parallel orientiert. Sind diese Kristallite nun genügend klein, so kann Oberflächenrekristallisation eintreten. Da aber die dabei gebildeten Kristalle genau die Gebiete verschiedener Reflexion ausfüllen, bekommt man den Eindruck, daß das Fortschreiten dieser Rekristallisation durch eine gleiche Orientierung der zusammenwachsenden Kristalle gefördert wird. Worauf diese Förderung durch übereinstimmende Orientierung beruht, ist noch nicht klar.

Jedenfalls ist nach unserer Meinung die Begünstigung der Oberflächenrekristallisation durch schon vorhandene teilweise Orientierung ein neuer Faktor, der bei künftigen Theorien über Rekristallisation nicht mehr vernachlässigt werden darf.

So sind schon z. B. die ausführlichen Arbeiten von Feitknecht* sehr schwer zu interpretieren, weil die Vorgeschichte der Ausgangsmaterialien nicht genügend beachtet ist.

Daß wirklich bei geeignetem Bearbeitungsgrad durch die Oberflächenrekristallisation die Kristalle, die vor der Bearbeitung vorhanden waren, wieder hergestellt werden, zeigt sich sehr deutlich beim folgenden Versuch:

In einem Einkristallstab wurde durch einen Schlag und darauf folgende Rekristallisation an einer Stelle eine Gruppe von kleineren Kristallen gebildet, die in dem Einkristall eingelagert waren. Dieses Stäbchen wurde nun auf ein Viertel der Dicke ausgewalzt und längere Zeit auf 600° erhitzt, bis es völlig rekristallisiert war. Fig. 2 zeigt deutlich, wie sich hier wieder der Einkristall gebildet hat; in der Mitte finden wir aber die kleinen Kristalle wieder, die bei der Deformation und darauf folgenden Bearbeitungsrekristallisation entstanden waren.

---

* W. Feitknecht, Inst. of. Met. **35**, 131, 1926.

Nun bilden sich die ursprünglichen Kristalle nur dann wieder zurück, wenn der Bearbeitungsgrad richtig gewählt ist. Erste Bedingung ist, daß die Beanspruchung so stark ist, daß durch die immer eintretende Bearbeitungsrekristallisation so kleine Kristalle gebildet werden, daß Oberflächenrekristallisation überhaupt möglich ist. Wir können also erwarten, daß von einem bestimmten Bearbeitungsgrad an immer Oberflächenrekristallisation eintreten wird. Die oben beschriebenen Versuche machen es sehr wahrscheinlich, daß die Oberflächenrekristallisation von einer parallelen Orientierung der durch Bearbeitungsrekristallisation entstandenen Teilchen (wir wollen diese kurz „Primärkristalle" nennen) gefördert wird. Sie kann also in einem Gebiet gleicher Orientierung schnell fortschreiten, wird aber an der Grenze zwischen zwei derartigen Gebieten aufhören.

Nun wird mit zunehmendem Bearbeitungsgrad die Parallelorientierung der Primärteilchen immer mangelhafter, und andererseits werden gleichzeitig die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gebieten immer kleiner, weil die ursprüngliche Orientierung der Kristalle immer mehr gegen die eintretende Bearbeitungsorientierung zurücktritt. Bei sehr starker Beanspruchung wird also die ursprüngliche Struktur gar keinen Einfluß mehr haben, und auch die Oberflächenrekristallisation läßt dann Kristalle entstehen, deren Größe nur noch von dem Grad der Bearbeitung, gar nicht mehr von der ursprünglichen Struktur abhängig ist. Wir müssen annehmen, daß die Oberflächenrekristallisation in diesem Bearbeitungsgebiet um so kleinere Kristalle gibt, je kleiner die Primärkristalle sind. Damit wird der Zusammenhang zwischen Bearbeitungsgrad und Zahl der Kristalle nach vollständiger Rekristallisation deutlich.

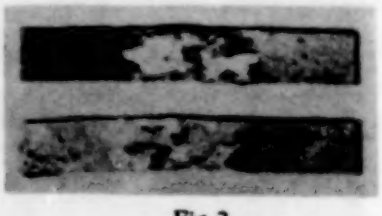


Fig. 2.

Fig. 3 gibt das Resultat bei Versuchen mit zwei Einkristallen wieder.

Bei kleiner Beanspruchung steigt die Zahl der Kristalle stark mit der Bearbeitung: bei einem bestimmten Wert aber findet man plötzlich wieder einen Einkristall, nämlich bei dem Bearbeitungsgrad, wo die vollständige Oberflächenrekristallisation unter den gewählten Erhitzungsbedingungen eben möglich ist. Bei stärkerer Bearbeitung wird durch die weniger vollständige Parallelorientierung der Primärteilchen die völlige Wiederherstellung des Einkristalls nicht mehr möglich sein, und infolgedessen nimmt also auch die Zahl der durch Oberflächenrekristallisation

entstandenen Kristalle immer zu. Ähnliche Resultate ergaben Versuche mit grobkörnigem und feinkörnigem Material; diese Ergebnisse sind in Fig. 4 und 5 wiedergegeben.

Nach den früher beschriebenen Versuchen geht die bei der Bearbeitung eintretende Verfestigung der Zahl der Primärteilchen parallel. Da aber bei einem Einkristall die eintretende Verfestigung bei einem bestimmten Deformationsgrad noch von der Orientierung der Kristalle abhängt, wird auch der Bearbeitungsgrad, der eben das Eintreten der Oberflächenrekristallisation zur Folge hat, für Kristalle verschiedener

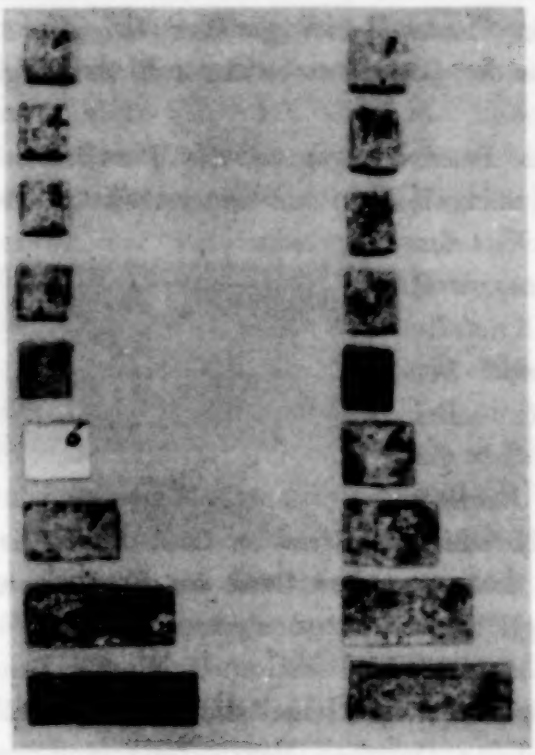


Fig. 3.

Fig. 4.

Orientierung verschieden sein. Es ist also nicht möglich, genau anzugeben, wie weit ein Kristall ausgewalzt werden soll, damit durch Oberflächenrekristallisation wieder ein Einkristall entstehen kann.

Arbeitet man mit einem Material, das aus einigen sehr großen Kristallen besteht, so kann es vorkommen, daß bei einer bestimmten Deformation nur ein Teil dieser Kristallgebiete wieder zu den entsprechenden Kristallen zusammenwächst, während die anderen noch aus vielen Primärteilchen bestehen. Bei etwas stärkerer Deformation wird dann der Fall eintreten können, daß einige Kristalle so weit deformiert sind, daß sie bei der Oberflächenrekristallisation schon nicht mehr wiederhergestellt werden

können, sondern mehrere Kristalle bilden, während die übrigen, die bei der gleichen Deformation weniger verfestigt sind, zurückgebildet werden. Die Übereinstimmung der Oberflächenrekristallisationsstruktur mit der ursprünglichen Struktur kann bei einem Polykristall also immer nur angenähert sein. Insbesondere wird bei feinkörnigen Materialien durch gegenseitige Behinderung der Kristalle beim Fließvorgang die Parallelorientierung der Primärkristalle in einem Kristallbereich sehr mangelhaft

Fig. 5.

Fig. 6.

sein, und daher wird in diesem Falle auch die Wiederherstellung der ursprünglichen Struktur im allgemeinen nicht möglich sein.

Die Eigentümlichkeiten der Oberflächenrekristallisation werden durch Fig. 6 sehr anschaulich wiedergegeben. Sie stellt grobkörnige Stäbchen vor, die in verschiedenem Maße ausgewalzt sind. Jedes Stäbchen wird dabei gebogen, die verschiedenen Kristalle werden nämlich in verschiedener Richtung fließen; an den Ecken des gewalzten Stäbchens ist also noch die Grenze der ursprünglichen Kristalle zu erkennen. Nun sieht man, wie bei jedem Stäbchen die Ecken auch nach der Oberflächen-

rekristallisation noch die Grenze zwischen verschiedenen Gebieten bilden. Bei den ersten vier Stäbchen, wo noch keine Oberflächenrekristallisation eingetreten ist, trennen sie Gebiete verschiedener Reflexion. Der siebente Stab, der beim Walzen gerade blieb, weil er aus einem einzigen Kristall bestand, ist wieder zu einem Einkristall geworden.

Bei den anderen Stäbchen trennen die Ecken immer noch Gebiete, die je nach der Bearbeitung aus Primärteilchen bestehen, oder in denen sich die ursprünglichen Kristalle wieder gebildet haben. In allen Fällen zeigt sich also deutlich der Einfluß der ursprünglichen Struktur.

In einigen Fällen haben wir nach dem Auswalzen die ursprünglichen Kristalle, die sich immer durch schwache Reflexionsunterschiede erkennen lassen, markiert. Es zeigt sich, daß die Grenzen zwischen den Kristallen, die sich nach Oberflächenrekristallisation gebildet haben, meistens genau den Markierungslinien folgen.

Für das Verständnis der Oberflächenrekristallisation würde es sehr wichtig sein, wenn sich irgendwelche Unterschiede zwischen den Primärkristallen und den durch Oberflächenrekristallisation gebildeten nachweisen ließen. Dies ist uns aber nicht gelungen. Röntgenographisch sind beide Arten völlig gleich, und auch in bezug auf Dehnung usw. und darauf folgende Rekristallisation ist es uns bis jetzt nicht gelungen, irgendwelche Unterschiede aufzufinden.

So ist es denn auch unmöglich, aus dem Rekristallisationsbilde abzulesen, ob es durch Bearbeitungs- oder durch Oberflächenrekristallisation entstanden ist. Fig. 7 stellt zwei Aluminiumstäbchen dar, die genau dasselbe Rekristallisationsbild zeigen, obwohl das eine nur 8 % gedehnt (Bearbeitungsrekristallisation), das andere auf $^1/_8$ der ursprünglichen Dicke heruntergewalzt (Oberflächenrekristallisation) war.

Weiter gelingt es auch, durch Oberflächenrekristallisation wiederhergestellte Kristalle durch abermaliges Auswalzen und Erhitzen zum zweiten Male in neue Kristalle überzuführen.

Bei der geschilderten Vorstellung der Rekristallisation spielt der Zusammenhang der Orientierung der Primärteilchen mit derjenigen des ursprünglichen Kristalls die Hauptrolle. Dieser Zusammenhang, der sich schon darin äußert, daß nach der Bearbeitungsrekristallisation noch immer Reflexionsunterschiede übrigbleiben, und auch schon auf röntgenographischem Wege bestätigt werden konnte, läßt sich auch noch auf anderem Wege nachweisen.

Ein Haufwerk von kleinen Kristallen wird sich in seinen Eigenschaften um so mehr einem Einkristall nähern, je vollständiger die

Parallelorientierung der Teilchen ist. Ein Stab, der aus mehreren derartigen Haufwerken besteht, wird sich einem Einkristall wieder um so mehr nähern, je größer die Gebiete gleicher Parallelorientierung sind. Nach vollständiger Bearbeitungsrekristallisation wird sich nun aus einem Einkristall ein Konglomerat von Primärteilchen bilden, das überall dieselbe Orientierung hat, während bei einem Polykristall sich mehrere von diesen Konglomeraten, mit verschiedener Orientierung, bilden. Das durch Bearbeitungsrekristallisation aus einem Kristall entstandene Gebilde wird also in seinen Eigenschaften mehr an einen Einkristall erinnern als an ein Metallstück, das analog aus einem Polykristall entstanden ist; es wird z. B. weicher sein müssen, da sich die Kristalliten bei der Deformation am wenigsten gegenseitig behindern.

Es zeigt sich nun tatsächlich, daß die Kraft, die notwendig ist, um ein derartiges Metallstück auf eine bestimmte Länge zu dehnen, größer

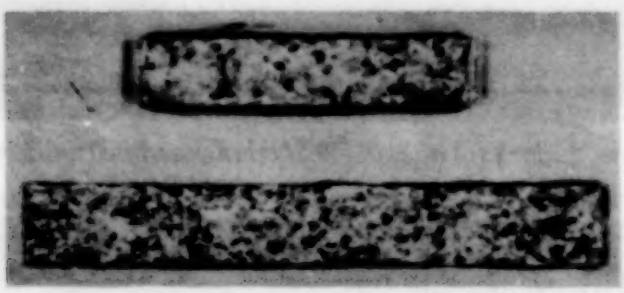


Fig. 7.

ist, wenn man von einem Polykristall ausgegangen ist, und mit zunehmender Größe der ursprünglich vorhandenen Kristalle allmählich abnimmt.

Die verschiedenen Kerngrößen in dem Ausgangsmaterial wurden wie immer erreicht, indem feinkörnige Stäbchen auf verschiedene Länge gedehnt und rekristallisiert wurden. In der folgenden Tabelle ist die mittlere Größe der Kristalle als Durchmesser unter G angegeben. Unter K ist die Kraft verzeichnet, die notwendig ist, um eine Dehnung von 2 % zu erreichen, nachdem die Stäbchen auf $^1/_4$ der ursprünglichen Dicke

Tabelle 1.

D %	G mm	K kg/m²	D %	G mm	K kg/m²
0,5	Einkristall	13,2	7,0	2	15,9
1,0	30	13,4	9,0	0,5	16,8
3,0	10	14,4	11,0	0,2	18,0
5,0	5	15,2			

heruntergewalzt und durch kurzes Erhitzen die Bearbeitungsrekristallisation beendet war.

Daß bei der Oberflächenrekristallisation die neu gebildeten Kristalle unter Umständen genau die Grenze der ursprünglichen Kristalle aufweisen, würde vielleicht darauf deuten können, daß die Kristallgrenze ein Hindernis für das regelmäßige Fortschreiten der Rekristallisation bildet. Daß dies aber nicht der Fall ist, zeigt folgender Versuch.

Nachdem ein Stäbchen mit großen Kristallen auf $^1/_4$ der ursprünglichen Dicke heruntergewalzt war, wurde es kurze Zeit auf 600° erhitzt, so daß die Bearbeitungsrekristallisation beendet war. Längeres Erhitzen würde die Bildung von großen Kristallen durch Oberflächenrekristallisation zur Folge haben. Es wurde nun aber das Stäbchen 5% gedehnt, so daß beim Erhitzen jetzt wieder eine Bearbeitungsrekristallisation eintreten würde.

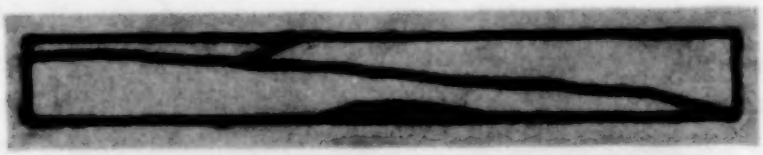


Fig. 8a.

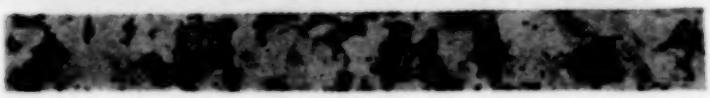


Fig. 8b.

Es zeigte sich, daß die alten Kristallgrenzen, die auch in den gewalzten Stäbchen nach der ersten Bearbeitungsrekristallisation deutlich sichtbar waren, für die Bearbeitungsrekristallisation nach der Dehnung gar kein Hindernis bildete. Fig. 8a gibt den Verlauf der Reflexionsgebiete vor der Dehnung. Fig. 8b zeigt denselben Stab nach der Bearbeitungsrekristallisation, und wie man sieht, sind nun die Kristalle durch die alten Kristallgrenzen hindurchgewachsen. Dies Resultat wurde immer erreicht, unabhängig von der Größe der ursprünglichen Kristalle und der Dehnung.

Versuche mit reinem Aluminium. Wenn man die Versuche, wie sie für technisch reines Aluminium beschrieben sind, mit sehr reinem Aluminium wiederholt, treten deutliche Unterschiede auf.

Wenn man ein Stück technisches Aluminium auswalzt, so bilden sich nach kurzer Rekristallisationszeit sehr viele kleine Kristalle aus, die sich, bei genügendem Rekristallisationsgrad, nur sehr langsam durch Oberflächenrekristallisation zu größeren Kristallen vereinigen.

Beim reinen Aluminium aber findet man nach Auswalzen und Erhitzen schon sehr bald größere Kristalle, meistens schon nach wenigen Minuten, und es fragt sich nun, ob diese Kristalle durch Bearbeitungsrekristallisation oder durch Oberflächenrekristallisation entstanden sind. Falls die Kristalle durch Bearbeitungsrekristallisation gebildet wären, würde dies also bedeuten, daß diese Erscheinung sich beim reinen Aluminium langsamer abspielt als beim technischen, da die Kristalle langsamer entstehen als gleich große beim technischen Aluminium, so daß die Verunreinigungen des Aluminiums die Bearbeitungsrekristallisation beschleunigen würden. Im zweiten Falle würde man annehmen müssen, daß die Oberflächenrekristallisation sich beim reinen Aluminium sehr viel schneller abspielt, daß also die Verunreinigungen des technischen Aluminiums die Oberflächenrekristallisation hemmen. Letzteres ist nun tatsächlich der Fall. Es zeigte sich nämlich, daß beim Zusammenschmelzen von reinem Aluminium mit steigenden Mengen technischen Aluminiums die Zeit, die zur Bildung der großen Kristalle erforderlich war, kontinuierlich mit dem Gehalt an technischem Aluminium stieg und am Ende der Reihe anschloß an die Zeiten, die beim technischen Aluminium für den Ablauf der Oberflächenrekristallisation erforderlich waren.

Die Verunreinigungen des technischen Aluminiums hemmen die Oberflächenrekristallisation des Metalls in hohem Maße, und zwar verläuft unter gleichen Umständen die Oberflächenrekristallisation beim reinen Aluminium ungefähr 1000 mal schneller als beim technischen Aluminium.

Beim technischen Aluminium war eine Trennung der beiden Rekristallisationsvorgänge sehr leicht, weil die Bearbeitungsrekristallisation bei diesem Material im Vergleich mit der sehr langsam sich abspielenden Oberflächenrekristallisation sehr schnell verläuft.

Beim reinen Aluminium aber spielen Bearbeitungs- und Oberflächenrekristallisation, die beim technischen Aluminium deutlich getrennt verlaufen, sich zum Teil gleichzeitig ab, wodurch das Rekristallisationsbild des reinen Aluminiums sehr verwirrt wird. So ist z. B. die einfache Regel, daß nach gleicher Verfestigung die Zahl der sich bildenden Kristalle gleich ist, nicht mehr allgemein gültig.

Wenn man nämlich ein Metallstück, in dem sich auch ohne Deformation durch Oberflächenrekristallisation in kurzer Zeit eine bestimmte Zahl Kristalle bilden würde, bis zu einer bestimmten Verfestigung deformiert, so wird durch diese Deformation die Oberflächenrekristallisation im deformierten Metall nicht unterdrückt werden: gleiche Verfestigungen werden also nur dann die gleiche Anzahl Kristalle entstehen lassen, wenn

während der Zeit, die für die Bildung dieser Kristalle notwendig ist, sich ohne Deformation durch Oberflächenrekristallisation allein praktisch keine neuen Kristalle gebildet haben würden. Die Verfestigungsregel ist also nur gültig, wenn das Ausgangsmaterial selbst stabil ist, sich also ohne Deformation beim Glühen nicht mehr ändert.

Auch beim technischen Aluminium gilt die Regel schon nicht mehr, wenn man von einem Material ausgeht, das nur teilweise rekristallisiert ist; in diesem Falle kann man eigentlich auch nicht mehr von einer bestimmten Verfestigung sprechen, da die Verfestigung jetzt von dem rekristallisierten Teil des Materials abhängt, und der noch nicht rekristallisierte Teil infolge der vorangehenden Deformation noch sehr stark verfestigt sein kann.

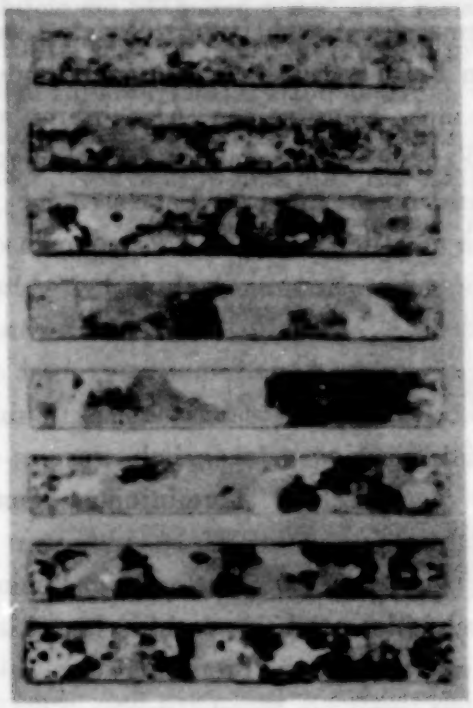


Fig. 9.

Ein zweiter Unterschied zwischen reinem und technischem Aluminium ist, daß beim technischen Aluminium die Zahl der Kristalle, die sich bei der Rekristallisation nach kleinen Deformationen bilden, mit der Deformation immer abnimmt, während beim reinen Aluminium bei einer bestimmten kleinen Deformation noch ein Minimum auftritt.

Etwas Ähnliches hat Smithels bei der Rekristallisation von reinem Wolfram gefunden; das Minimum verschwindet in diesem Falle durch Zusatz von einigen Prozent ThO_2.

Nun ist es nicht wahrscheinlich, daß die Zahl der Keime bei einer bestimmten Deformation ein Minimum erreichen würde. Für die Erklärung des Minimums in der Zahl der Kristalle ist dies aber auch nicht notwendig.

Unter geeigneten Umständen kann eine Oberflächenrekristallisation ein derartiges Minimum vortäuschen, in den Fällen nämlich, in denen das Ausgangsmaterial selbst einer Oberflächenrekristallisation unterliegt in der Zeit, die zu der Bearbeitungsrekristallisation der wenig gedehnten

Stäbchen notwendig ist. Fig. 9 zeigt dies sehr deutlich. Bei den Stäbchen, die von 4 bis 7 % gedehnt sind, ist die Bearbeitungsrekristallisation schon so schnell, daß dagegen die Oberflächenrekristallisation des Ausgangsmaterials zu vernachlässigen ist. Bei den nicht oder sehr wenig gedehnten Stäbchen ist aber die Geschwindigkeit der Oberflächenrekristallisation des Ausgangsmaterials größer, und hier wird also das Bild durch diese Oberflächenrekristallisation bedingt. Mit steigender Dehnung findet man zunächst Mischformen, indem sich zwischen den Kristallen der Oberflächenrekristallisation schon Andeutungen von größeren Kristallen, die durch Bearbeitungsrekristallisation entstanden sind, vorfinden.

Da wir nun gesehen haben, daß die Verunreinigungen des technischen Aluminiums die Oberflächenrekristallisation hemmen, wird sich also das Minimum mit zunehmender Verunreinigung immer mehr nach kleineren Deformationen verschieben und schließlich praktisch verschwinden, genau so wie auch Smithels dies bei der Rekristallisation des Wolframs gefunden hat.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1928.

Rekristallisationserscheinungen beim Zinn.

Von **A. E. van Arkel** und **J. J. A. Ploos van Amstel** in Eindhoven (Holland).

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1928).

Versuche über die Bearbeitungsrekristallisation des Zinnes haben gezeigt, daß das Rekristallisationsschema des Zinnes dem des Aluminiums qualitativ völlig gleich ist. Nur verläuft die Bearbeitungsrekristallisation des Zinnes unter Umständen schon bei Zimmertemperatur, wodurch scheinbar Verwicklungen eintreten können.

Wenn man das für Aluminium aufgestellte Rekristallisationsschema* auf die Rekristallisation des Zinnes anzuwenden versucht, so bekommt man den Eindruck, daß in diesem Falle die einfachen Annahmen nicht genügen. So ist z. B. der Befund von Masing**, daß beim Zinn sich abnorm große Kristalle bilden, wenn man nach einer starken Deformation eine kleine, aber andersartige vornimmt, mit den in früheren Arbeiten gefundenen Verhältnissen in Widerspruch. Bei einer starken Deformation, z. B. durch Auswalzen, würde man eine starke Verfestigung erwarten, und diese Verfestigung würde durch eine kleine Biegung oder Dehnung praktisch nicht geändert werden; wie die Rekristallisationskeime, die durch das Auswalzen entstanden sind, durch die Biegung vernichtet werden können, ist vollständig unbegreiflich.

Aus den unten angeführten Versuchen wird es aber klar werden, daß die von Masing gegebene Deutung nicht richtig ist. Es zeigt sich nämlich, daß sich im ausgewalzten Zinn nach der Biegung tatsächlich sehr große Kristalle bilden können; diese Erscheinung tritt aber nur dann ein, wenn zwischen dem Walzvorgang und der Biegung oder Dehnung eine allerdings sehr kurze Zeit verstrichen ist. Fig. 1a zeigt einen Zinnstreifen, der einige Minuten nach dem Auswalzen durch einen Einschnitt stellenweise deformiert ist: in Übereinstimmung mit Masings Beobachtungen bildet sich um die Deformationsstelle nach Erhitzung auf 100° ein Hof von großen Kristallen aus.

Wird aber der Einschnitt unmittelbar nach dem Auswalzen angebracht, so bleibt beim Erhitzen auf 100° die Bildung dieser Kristalle aus (Fig. 1b).

In sehr kurzer Zeit nach dem Auswalzen treten also beim Zinn Änderungen ein, die sich vollständig deuten lassen, wenn man annimmt,

---

* A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. **42**, 795, 1927; **51**, 520, 1928.

** G. Masing, ZS. f. Metallkde. **12**, 457, 1920.

daß das gewalzte Zinn in dieser kurzen Zeit einer Bearbeitungsrekristallisation unterliegt.

Diese Rekristallisation kann man sehr leicht übersehen, weil es nicht gelingt, sie durch Anätzen bei gewöhnlicher Temperatur nachzuweisen, weil die Zeit, die für das Anätzen erforderlich ist, von derselben Größenordnung ist wie die Rekristallisationszeit. Nun sind aber die Temperaturabhängigkeiten der beiden Erscheinungen sehr verschieden, und zwar wird die Rekristallisation durch Temperaturerniedrigung sehr viel stärker gehemmt als das Anätzen. Wenn man deshalb ein Stäbchen unmittelbar nach dem Auswalzen in ein auf -5^{0} C gekühltes Gemisch von Salzsäure und Kaliumchloratlösung bringt und gleichzeitig ein zweites Stäbchen einführt, das nach dem Auswalzen einige Minuten bei

Fig. 1.

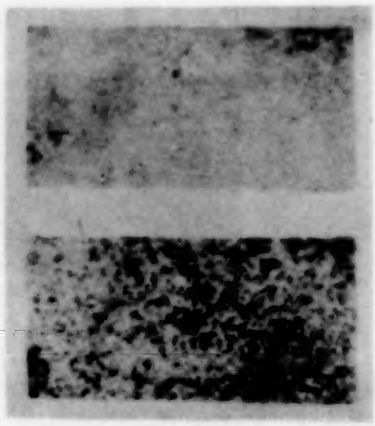


Fig. 2.

Zimmertemperatur aufbewahrt worden ist, so zeigt nach einiger Zeit das erste Stäbchen überhaupt keine wahrnehmbare Struktur, in dem zweiten haben sich deutlich Kristalle ausgebildet. Fig. 2 zeigt von beiden Streifen ein dreifach vergrößertes Bild.

Die Zeit, die nach dem Auswalzen verstrichen sein muß, damit das Material auf einen Stich mit darauffolgendem Erhitzen unter Bildung von größeren Kristallen reagiert, ist ein Maß für die Rekristallisationszeit; wir können hier also die Rekristallisationsgeschwindigkeit sehr schön in ihrer Abhängigkeit vom Deformationsgrad des Materials und der Temperatur studieren.

Nach Analogie mit den Beobachtungen beim Aluminium würden wir erwarten, daß

1. die Rekristallisationszeit mit zunehmendem Deformationsgrad stark abnehmen wird, weil sowohl die Zahl der Rekristallisationskeime

als auch die Rekristallisationsgeschwindigkeit mit der Deformation zunimmt;

2. bei gleicher Deformation die Rekristallisationszeit um so kleiner sein wird, je stärker die bei der Deformation eingetretene Verfestigung ist; je tiefer also die Deformationstemperatur, desto kleiner die Rekristallisationszeit;

3. nach vollständiger Bearbeitungsrekristallisation die Struktur um so feinkörniger sein wird, je größer die Deformation und je tiefer die Deformationstemperatur;

4. die Rekristallisationszeit mit zunehmender Rekristallisationstemperatur stark abnehmen wird.

1. Um die Rekristallisationszeit zu bestimmen, werden in einem gewalzten Zinnblech nach verschiedenen Zeiten Stiche im Material angebracht. Es wird auf 100° erhitzt und man findet dann die ersten

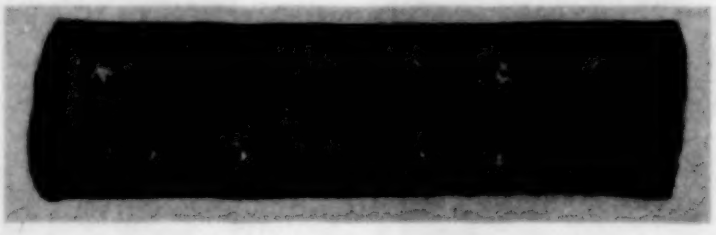


Fig. 3.

Stiche unverändert, während von einem bestimmten Stich an alle von größeren Kristallen umgeben sind. Die Zeit, die zu dem ersten mit Kristallen umgebenen Stich gehört, können wir als ein Maß für die Rekristallisationszeit (Fig. 3) betrachten.

Tabelle 1 gibt die so bestimmten Rekristallisationszeiten für verschiedene Zinnstreifen, die alle aus demselben Material bis zu verschiedener Dicke ausgewalzt waren. D ist die Dicke in Prozenten des ursprünglichen Materials, R die Rekristallisationszeit.

Tabelle 1.

D %	R Sek.	D %	R Sek.
50	40	40	5
48	20	38	3
41,5	7		

2. Ein Zinnblech wurde bei verschiedenen Temperaturen, jedesmal aber bis zur selben Dicke, ausgewalzt. Zwar ließen sich dabei die Temperaturen nicht konstant halten, weil die Walzrollen nicht genügend gekühlt

werden konnten. Die Stäbchen wurden also gekühlt, durch die Walze geschickt und unmittelbar danach wieder abgekühlt.

Tabelle 2 gibt die Rekristallisationszeit R in Abhängigkeit von der Walztemperatur T.

Tabelle 2.

T °C	R Sek.	T °C	R Sek.
20	25	— 60	5
0	15	— 180	∽ 1

3. Daß das Material nach der Rekristallisation um so feinkörniger ist, je stärker die Deformation und je tiefer die Deformationstemperatur war, zeigt sich schon bei der mikroskopischen Betrachtung, äußert sich

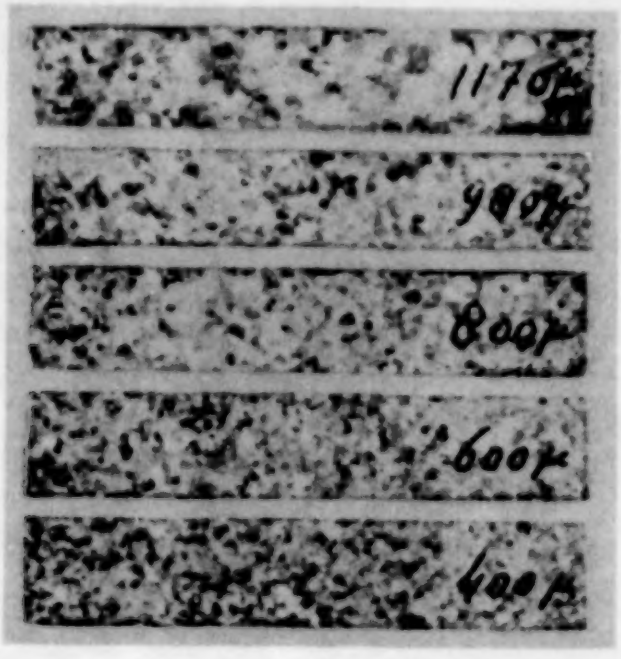


Fig. 4.

aber auch dadurch, daß die Kristalle, die nach darauffolgender, gleicher Dehnung und Rekristallisation entstehen, um so kleiner sind, je stärker die Deformation war. Die Stäbchen, in Fig. 4 dargestellt, waren von einem 3000 μ starken Zinnblech auf 1170, 980, 800, 600 und 400 μ heruntergewalzt, dann einige Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt, 5 % gedehnt und bei 100° rekristallisiert.

4. Wenn man ein ausgewalztes Zinnblech in flüssiger Luft aufbewahrt, bilden sich beim Stich selbst nach vielen Stunden noch keine Kristalle. Tabelle 3 zeigt, wie stark die Rekristallisationsgeschwindig-

keit mit der Temperatur ansteigt. Die Rekristallisationstemperatur ist hier mit RT angegeben.

Tabelle 3.

RT °C	R Sek.	RT °C	R Sek.
5	30	15	3
10	5	20	∽ 1

Alle Erscheinungen, die auf Grund des Schemas, das wir für Aluminium aufgestellt haben, zu erwarten waren, finden wir hier also wieder. Unseres Erachtens bleibt also kein Grund übrig, mit Masing noch eine

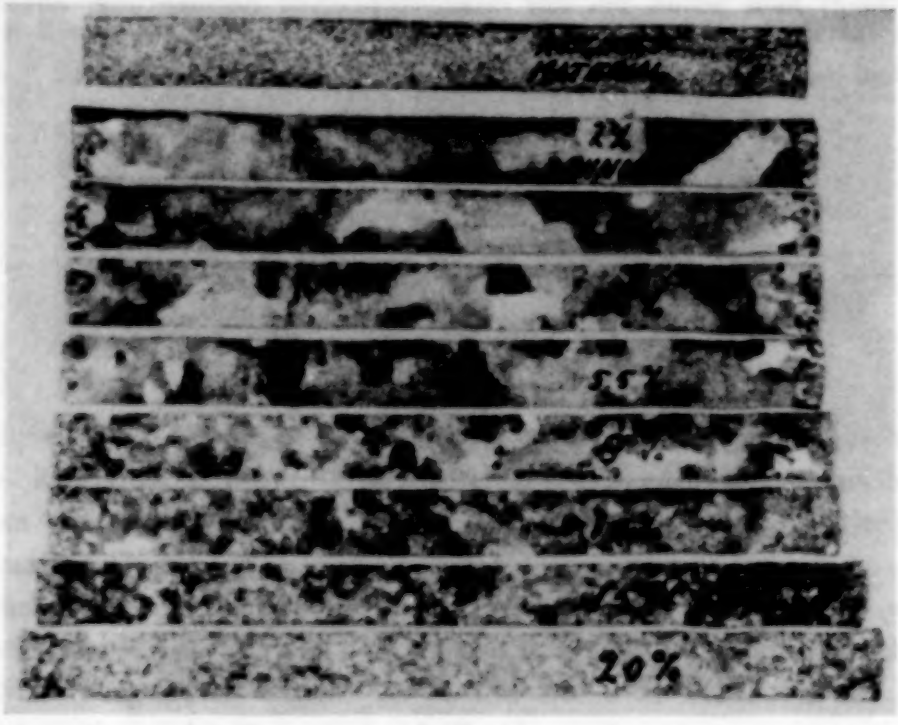


Fig. 5.

besondere Art der Rekristallisation, eine sekundäre Rekristallisation, neben der Bearbeitungs- und Oberflächenrekristallisation anzunehmen.

Beim ersten Anblick scheint es noch nicht klar, warum man immer noch die Zinnproben auf 100° erhitzen muß, um die größeren Kristalle um die Stiche herum sichtbar zu machen. Wir müssen aber bedenken, daß die größeren Kristalle sich in einiger Entfernung von dem Stich bilden, wo aber die Deformation schon nicht mehr sehr groß ist. Bei Zimmertemperatur würde also die Rekristallisation sehr langsam vor sich

gehen, und um schnell zu einem Resultat zu kommen, wird dann die Rekristallisation durch Temperaturerhöhung beschleunigt.

Zwar lassen sich beim Zinn auch alle anderen für Aluminium gefundenen Erscheinungen nachweisen, aber es tritt bei diesem Metall genau so wie beim reinen Aluminium die Verwicklung ein, daß auch hier eine rasche Oberflächenrekristallisation der Bearbeitungsrekristallisation folgt. Die reinen Bearbeitungserscheinungen bekommt man nur dann zu sehen, wenn man dafür Sorge trägt, daß bei den Versuchen das deformierte Material niemals Temperaturen ausgesetzt wird, bei welchen auch das undeformierte Material selbst nicht stabil ist. Diese Stabilität des Ausgangsmaterials läßt sich nun immer einfach dadurch erreichen, daß man bei der Temperatur, bei welcher man die Bearbeitungsrekristallisation untersuchen will, so lange erhitzt, daß keine weiteren Änderungen mehr eintreten in der Zeit, die für die Rekristallisationsversuche notwendig ist.

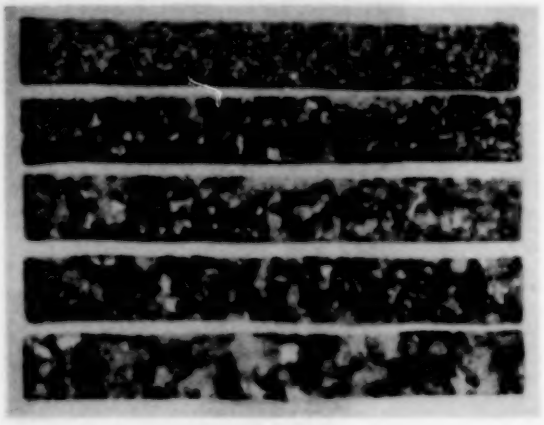


Fig. 6a.

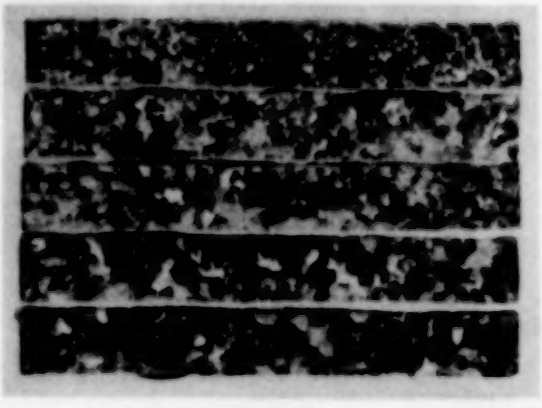


Fig. 6b.

Unter diesen Umständen treffen alle für Aluminium aufgestellten Regeln auch beim Zinn zu.

I. Die Zahl der Kristalle, die sich nach kleinen Deformationen (Dehnung) bilden, wächst mit zunehmender Deformation stark an. Fig. 5 gibt das Ausgangsmaterial und die Resultate der Rekristallisation nach verschiedenen Dehnungen an. Ein Minimum der Kernzahl ist nicht vorhanden.

II. Die Zahl der Kristalle, die sich nach vollständiger Rekristallisation bilden (Keimzahl), ist bei gleicher Deformation um so größer, je feiner das Ausgangsmaterial war, weil ein feinkörniges Ausgangsmaterial bei gleicher Dehnung stärker deformiert wird als ein grobkörniges.

Fig. 6 gibt unter a eine Reihe von Ausgangsmaterialien, unter b dieselben Streifen, nun aber 11 % gedehnt und bei 218°* rekristallisiert.

III. Bei gleicher Verfestigung ist die Zahl der Kristalle, die sich nach der Rekristallisation bilden, unabhängig vom Ausgangsmaterial. Fig. 7 gibt das Resultat eines derartigen Versuchs. Als Ausgangsmaterial

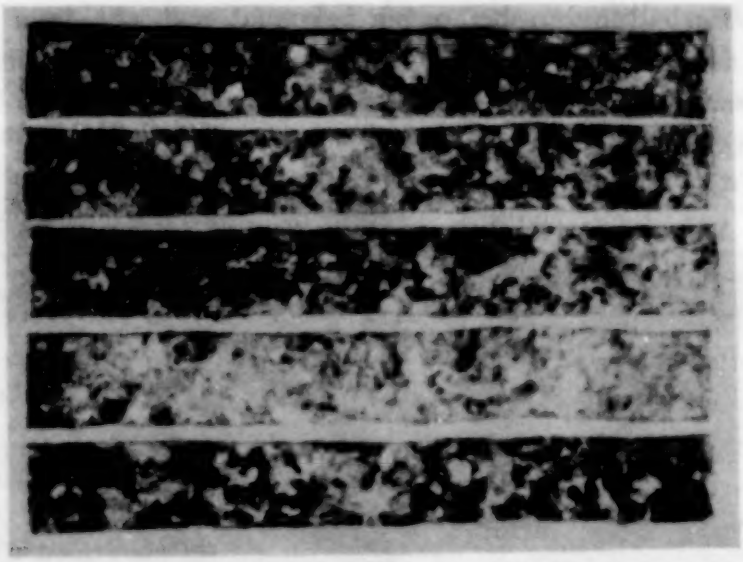


Fig. 7.

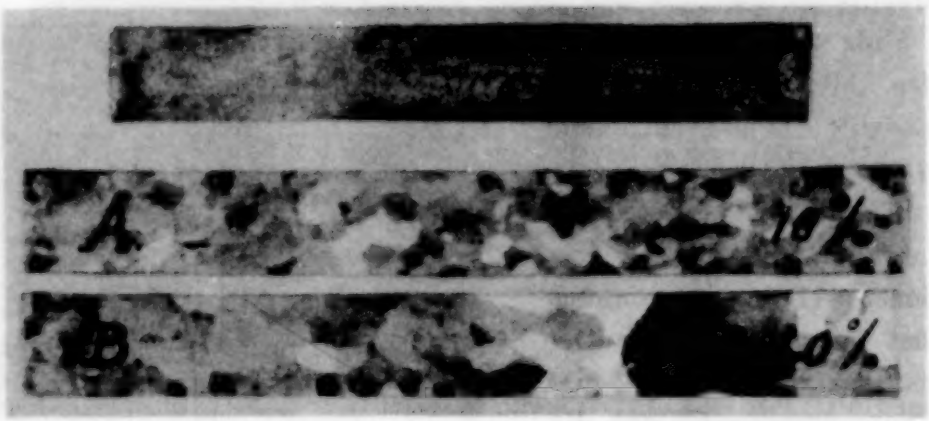


Fig. 8.

wurden wieder die Streifen, in Fig. 6a dargestellt, verwendet. Die Dehnungskraft war 0,75 kg/mm² Querschnitt.

IV. Die Zahl der sich bildenden Kristalle ist um so kleiner, je höher die Deformationstemperatur. Fig. 8 gibt neben einem Ausgangs-

* Die Stäbchen wurden im Dampf von kochendem Naphthalin erhitzt.

streifen zwei weitere, die bzw. bei 20° (*A*) und 100° C (*B*) gedehnt waren und bei 110° rekristallisierten.

V. Bei Einkristallen ist bei gleicher Dehnung die Zahl der sich bildenden Kristalle verschieden, weil die Verfestigung von der Richtung der Dehnung im Kristall abhängig ist.

VI. Genau so wie beim Aluminium läßt sich zeigen, daß unter einer bestimmten Deformation keine Rekristallisation eintreten kann, weil die Rekristallisationsgeschwindigkeit zu klein wird.

VII. Durch Versuche, die den bei Aluminium beschriebenen völlig analog sind, läßt sich zeigen, daß ein unverformter Kristall als Rekristalli-

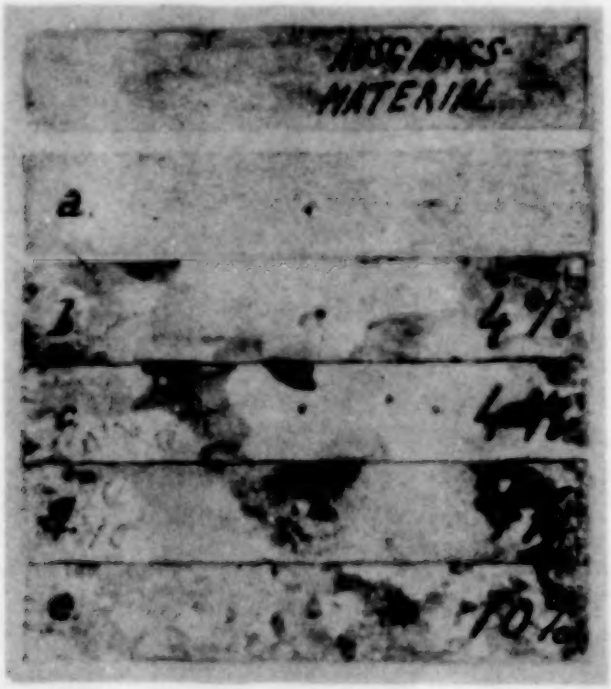


Fig. 9.

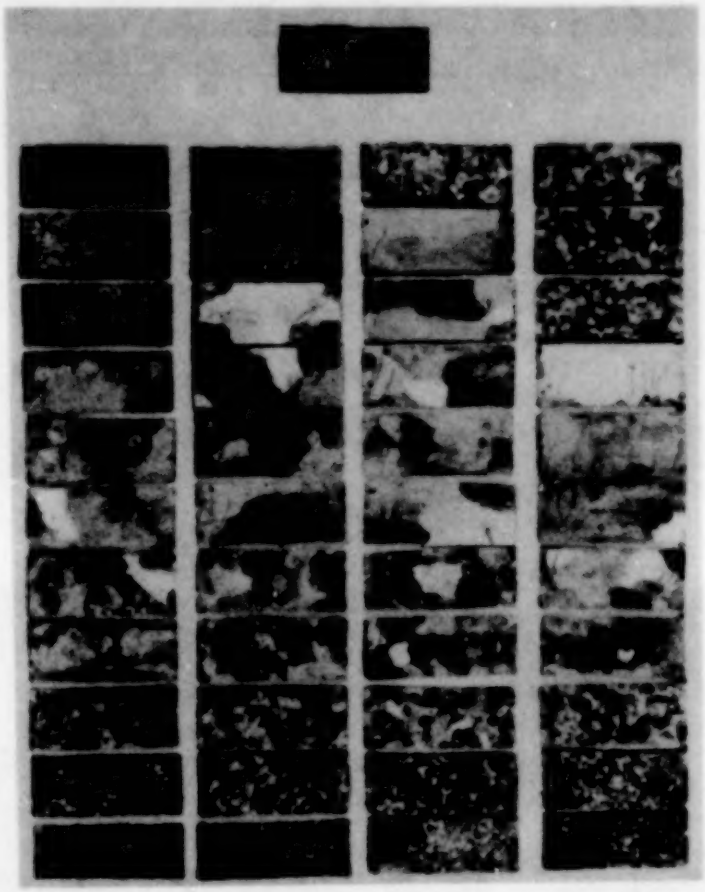
sationskeim auftreten kann, diese Eigenschaft aber durch Deformation verliert (Fig. 9).

Ein Stich (*S*) im undeformierten Ausgangsmaterial hat die Bildung von Kristallen in dem Deformationsgebiet zur Folge (Fig. 9a).

Diese Kristalle wachsen aber weit in die Umgebung hinein, wenn der Streifen außerdem noch ein wenig gedehnt (*D*) wird (Fig. 9b).

Wird zwischen Dehnung und Stich eine Rekristallisation eingefügt (Reihenfolge $D\,R_1\,S\,R_2$), so bilden sich in den durch die erste Rekristallisation (R_1) enstandenen große Kristalle, in der Umgebung der Stiche kleine Kristalle (Fig. 9c).

Wird aber die Reihenfolge $S\,R_1\,D\,R_2$ gewählt, so hängt das Resultat von der Größe der Dehnung ab. Ist die Dehnung so klein, daß die durch den Stich entstandenen Kristalle nach der Dehnung noch unterhalb der Deformationsgrenze bleiben, so können sie bei der zweiten Rekristallisation nicht verschwinden. Daß sie durch die Deformation aber doch schon die Eigenschaft, als Kristallkeime auftreten zu können, verloren haben, zeigt sich dadurch, daß die Kristalle nicht in die deformierte



a b c d

Fig. 10.

Umgebung weitergewachsen sind (Fig. 9d). Ist die Dehnung größer, so werden die durch den Stich entstandenen Kristalle von der zweiten Rekristallisation spurlos aufgezehrt (Fig. 9e).

Macht man die Versuche mit einem Material, das bei den Temperaturen, bei denen man die Rekristallisation auftreten läßt, nicht stabil ist, so sind die Erscheinungen viel komplizierter.

Fig. 10 gibt die Resultate eines Dehnungsversuchs mit einem Material, das durch Auswalzen und darauf folgendes Erhitzen auf 100° hergestellt

war. Auf dieser Temperatur kann es beliebig lange ohne Änderung weiter erhitzt werden, bei 218° aber tritt eine ziemlich schnell verlaufende Oberflächenrekristallisation ein. Wenn Stäbchen aus diesem Material von 1 bis 56 % gedehnt und auf 100° erhitzt werden, bilden sich Kristalle aus, deren Zahl mit zunehmender Dehnung ansteigt. Bei den kleinsten

Fig. 11.

Dehnungen ist noch keine Rekristallisation eingetreten, weil die Rekristallisationsgeschwindigkeit hier zu klein geworden ist.

Werden aber die gedehnten Stäbchen jetzt auf 218° erhitzt (Fig. 10d), so ist bei den stark deformierten, wo die Geschwindigkeit der Bearbeitungsrekristallisation groß ist, die Oberflächenrekristallisation noch ohne Einfluß. Bei den sehr wenig gedehnten Kristallen überwiegt aber die Oberflächenrekristallisation über die Bearbeitungsrekristallisation; das Bild

ist hier genau so, als ob überhaupt keine Dehnung stattgefunden hätte, und dem des auf 218° erhitzten ungedehnten Materials gleich. Hier haben wir also wieder einen Fall, wo scheinbar die Keimzahl nicht mit steigender Beanspruchung steigt, aber bei einer bestimmten kleinen Deformation ein Minimum erreicht.

Werden die Stäbchen erst allmählich auf 218° erhitzt, so gelingt es, durch Beschleunigung der Bearbeitungsrekristallisation in einigen Fällen (bei Dehnungen von 2 und 3 %) das Eintreten der Oberflächenrekristallisation zu verhüten (Fig. 10b, c).

Die Stäbchen, unter *b* angegeben, waren zuerst auf 100°, und danach auf 140°, die Stäbchen *c* zuerst auf 100°, dann auf 140°, und dann erst auf 218° erhitzt.

Wenn das Ausgangsmaterial auf noch niedrigere Temperaturen erhitzt, z. B. längere Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt worden ist, so überwiegt die Oberflächenrekristallisation noch stärker über die Bearbeitungsrekristallisation, wenn die Stäbchen auf einmal nach der Dehnung auf 218° erhitzt werden. Erst von Dehnungen von 10 % fängt die normale Bearbeitungsrekristallisation an (Fig. 11).

Beim Aluminium wurde gefunden, daß mit steigender Rekristallisationstemperatur die Keimzahl zunimmt. Dagegen finden sich in der Literatur für Zinn Angaben, daß die Zahl der sich bildenden Kristalle mit steigender Temperatur abnimmt. Tatsächlich findet man einen derartigen Fall in Fig. 10 bei den Stäbchen, die 2 und 3 % gedehnt sind. Die bei 100° gebildeten Kristalle sind kleiner als die bei 218° gebildeten, aber nur deshalb, weil dabei zwei ganz verschiedene Rekristallisationsprozesse eingetreten sind.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips, Gloeilampenfabrieken, Juli 1928.

Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen.

I. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Bearbeitungsrekristallisation* nach schwacher Deformation bilden.

Von **W. G. Burgers** und **J. C. M. Basart** in Eindhoven (Holland).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1928.)

Die Kristalle, welche sich durch B. R.* nach einer relativ schwachen Deformation (10 bis 15% Dehnung) aus einem Aluminiumeinkristall bilden, weisen eine Vorzugsorientierung auf, die mit der Orientierung des ursprünglichen Kristalls zusammenhängt, und zwar in dem Sinne, daß die neuen Kristalle durchschnittlich die Lage des Mutterkristalls bevorzugen. Die Vorzugsorientierung zeigt aber eine große Streuung und ist nicht besonders ausgeprägt. Dies ergibt sich aus einer Vergleichung mit der Orientierung der Kristalle, welche auf analoge Weise aus ursprünglich feinkörnigem Material entstanden sind. — Die Versuchsergebnisse geben eine Andeutung, daß auch die Deformationsrichtung bei schwacher Deformation auf die Lage der durch B.R. gebildeten Kristalle einen wenn auch nur geringen Einfluß ausübt; die Streuung der gefundenen Kristallagen war aber zu groß, als daß etwas Bestimmtes hierüber gefunden werden konnte.

Die Frage, ob die Orientierung eines Kristalls in irgend einem Zusammenhang steht mit der Orientierung des Kristalls, aus welchem er durch B. R. entstanden ist, hat eine größere Bedeutung bekommen, seitdem durch A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen** gefunden wurde, daß eine ursprünglich grobkristallinische Metallprobe nach B. R. und darauf folgender O. R. eine Rekristallisationsstruktur aufweist, die mit der Ausgangsstruktur zusammenhängt.

Es wurde nämlich von den genannten Autoren gefunden, daß, wenn man eine derartige Metallprobe auswalzt und vollständig rekristallisieren läßt (B. R. und darauf folgende O. R.), nach dem Anätzen deutlich zu sehen ist, daß die Kristalle, welche aus einem bestimmten Mutterkristall entstanden sind, im Durchschnitt eine andere Orientierung aufweisen als die Kristalle, welche sich aus einem anderen Kristall gebildet haben.

---

* Mit H. Alterthum (ZS. f. Metallkde. **14**, 417, 1922) und A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen (ZS. f. Phys. **51**, 520, 1928) wird unter Bearbeitungs-Rekristallisation (abgekürzt: B. R.) in dieser Abhandlung immer Rekristallisation nach vorangegangener Deformation verstanden; das Kornwachstum, welches einer Bearbeitungs-Rekristallisation folgen kann, wenn die primär entstandenen Kristalle sehr klein sind, wird nach den genannten Autoren mit dem Namen Oberflächen-Rekristallisation (abgekürzt: O. R.) bezeichnet.

** A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys., l. c.

Auf diese Tatsache kann man die Erwartung gründen, daß schon ein Einfluß des Mutterkristalls auf die Lage der primär durch B. R. entstandenen Kristalle vorhanden sein muß, daß also diese Kristalle eine gewisse Vorzugsorientierung aufweisen. Was die Streuung dieser Vorzugsorientierung betrifft, so ist es wahrscheinlich, daß sie unter geeigneten Umständen ziemlich stark ausgesprochen sein wird, da doch in bestimmten Fällen (van Arkel und van Bruggen, l. c., Fig. 3) beobachtet wurde, daß die auf die B. R. folgende O. R. die Wiederherstellung eines einzigen Kristalls ermöglichte. Andererseits konnte auch das Auftreten von starken Schwankungen erwartet werden, da aus den Rekristallisationsversuchen (l. c. Fig. 2) gefolgert werden konnte, daß nach abermaligem Wiederholen der Deformation und Rekristallisation nur die Struktur des Metalls nach der ersten Rekristallisation eine Rolle spielte, die des Mutterkristalls aber ganz verschwunden war.

Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, zu untersuchen, ob tatsächlich die durchschnittliche Orientierung der durch B. R. neu gebildeten Kristalle mit der Orientierung des Mutterkristalls zusammenhängt und wie groß die Streuung der eventuell vorhandenen Vorzugsorientierung ist.

Aus Arbeiten von verschiedenen Forschern* ist schon bekannt, daß die durch B. R. aus einem deformierten Metallstück entstandenen Kristalle öfters eine nicht regellose Orientierung aufweisen, vielmehr daß die Orientierung dieser Kristalle eine gerichtete Rekristallisationsstruktur bildet. So eine gerichtete Struktur wird von Glocker mit dem Namen „Rekristallisationslage" bezeichnet.

Die untersuchten Fälle beziehen sich hauptsächlich auf stark deformierte Metallproben (Walzbleche oder gezogene Drähte). Bei starker Deformation wird aber die ursprüngliche Struktur der Kristalle größtenteils verlorengehen und die Deformationstruktur hauptsächlich von der Deformation bedingt sein. Um also einen Einfluß des Mutterkristalls**

---

* H. C. Burger, Physica **1**, 214, 1921; R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 386, 1925; E. Schmid und G. Wassermann, ebenda **40**, 451, 1926; ZS. f. techn. Phys. **9**, 106, 1928; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 889, 1927.

** Auf eine bevorzugte Orientierung der durch Rekristallisation aus einem Einkristall gebildeten Kristalle hat schon Czochralski (Naturw. **13**, 457, 1925; Proc. Int. Congr. Mech. Delft 1924, S. 78) hingewiesen, ohne augenscheinlich nähere Daten über diese Frage mitzuteilen.

Andererseits konnten Carpenter und Elam (Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 171, 1925) bei ihrer Untersuchung über die Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen keine Beziehung zwischen den Orientierungen der neuen Kristalle und der Mutterkristalle finden. Bei dieser Untersuchung wurde aber die Orientierung von nur

auf die Lage der durch B. R. gebildeten Kristalle zu finden, wird es notwendig sein, die B. R. eines Einkristalls zufolge relativ schwacher Deformation zu untersuchen, so daß die Struktur und die Lage des Mutterkristalls sich durch die Deformation nur relativ wenig geändert haben.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausgegangen von Aluminium-Einkristallen, welche nach der Deformationsmethode durch B. R. aus feinkörnigem, technisch reinem (rund 99,5 %igem) Aluminium hergestellt worden waren. Die erhaltenen Kristalle hatten die Form von dünnen Bändchen (Dimensionen ungefähr $6 \times 1{,}5 \times 0{,}05\ \mathrm{cm}^3$).

Nachdem die Orientierung eines Einkristalls bestimmt worden war (vgl. unten), wurde dieser um rund 15 % gedehnt und dann auf 600° während einiger Minuten erhitzt. Es bildeten sich in dem Teile des Kristalls, welcher sich außerhalb der Klammern des Dehnungsapparats befand, etwa 10 bis 30 Kristalle (in den drei untersuchten Fällen waren diese Zahlen bzw. 9, 16 und 28). Die Orientierung aller Kristalle wurde auf röntgenographischem Wege mit Hilfe von Laue-Aufnahmen nach der von Sachs und Schiebold* ausgearbeiteten Methode bestimmt. Diese Methode hat sich vorzüglich bewährt**. Das Resultat der Orientierungsbestimmung wurde für jeden Kristall in stereographischer Projektion durch die Lage der Pole von drei seiner Kubusflächen festgelegt. Alle Kristalle, welche aus einem bestimmten Einkristall durch Rekristallisation gebildet waren, wurden zusammen mit dem Mutterkristall in einer gleichen Projektionsfigur untergebracht. Die Fig. 1, 2 und 3 geben so die Versuchsergebnisse für die drei rekristallisierten Einkristalle wieder. Der Mittelpunkt des großen Kreises ist die Projektion des Durchstoßpunktes der Normale des Aluminiumbändchens mit der Projektionskugel, der Punkt *D* gibt die Richtung der ursprünglichen Dehnungsrichtung an. Die Kubuspole des Mutterkristalls sind in den Figuren umkreist***.

Um herauszufinden, ob die durch B. R. entstandenen Kristalle eine Vorzugsorientierung in bezug auf die Orientierung des ursprünglichen Einkristalls aufweisen, wurden um die Kubuspole des ursprünglichen Einkristalls als Mittelpunkte Kreise gezogen (in den Figuren gezeichnet) mit den sphärischen Radien von bzw. 20, 30 und 40°. Die Kreise bilden die Umgrenzungen von Polkappen (Kugelkalotten). Die gesamte Ober-

---

wenigen Kristallen bestimmt: der Deformationsgrad war nämlich so klein (10 %), daß jeder Einkristall zufolge der Rekristallisation wieder in einen Einkristall überging.

* ZS. f. Krist. **63**, 34, 1926.

** Die Fehler in der Orientierungsbestimmung betragen selten mehr als 3°.

*** Die drei Pole desselben Kristalls sind mit derselben Zahl bezeichnet.

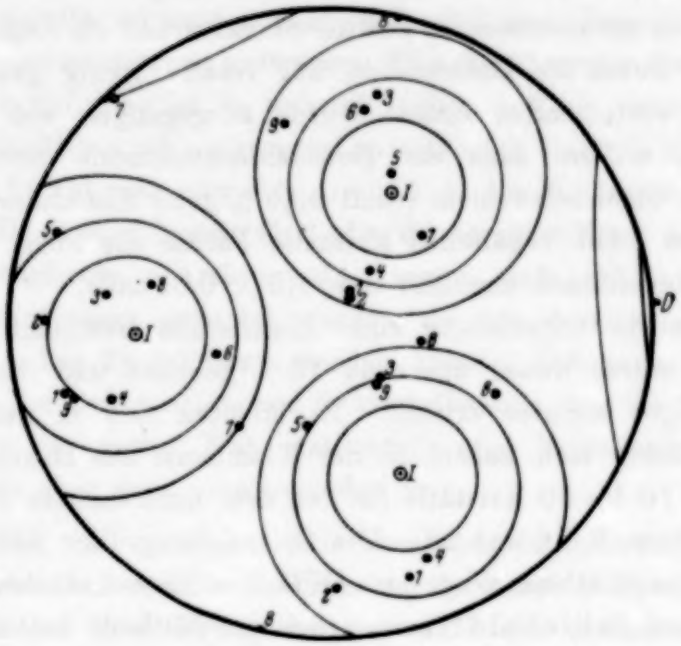


Fig. 1.

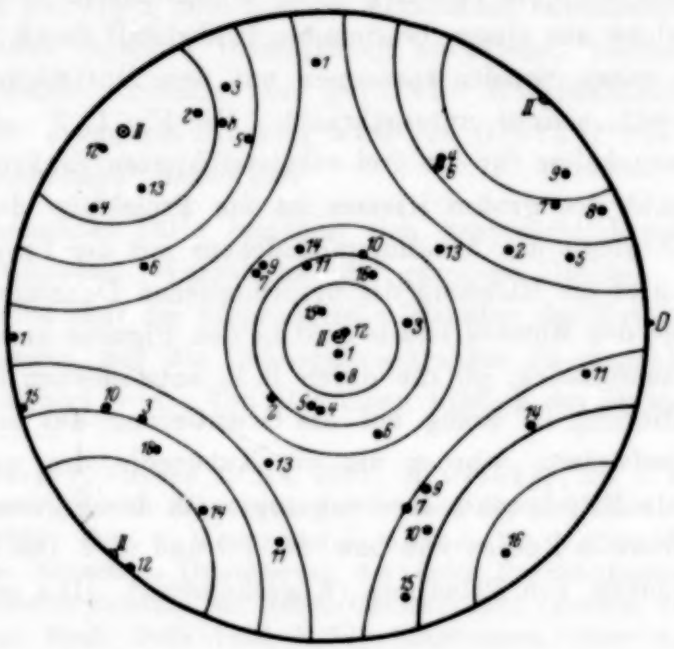


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Lage der Kubuspole der durch Bearbeitungs-Rekristallisation nach relativ schwacher Deformation entstandenen Kristalle.

Fig. 1. Ein Mutterkristall (Nr. I). Fig. 2. Ein Mutterkristall (Nr. II).

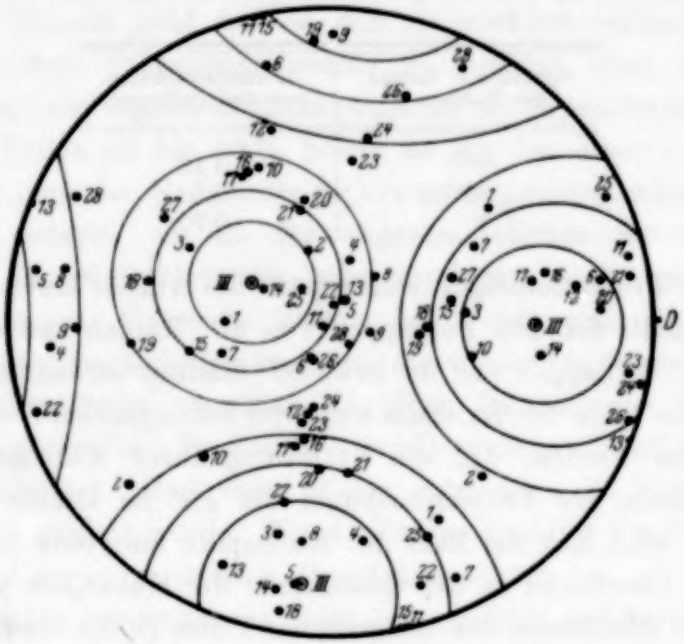


Fig. 3.

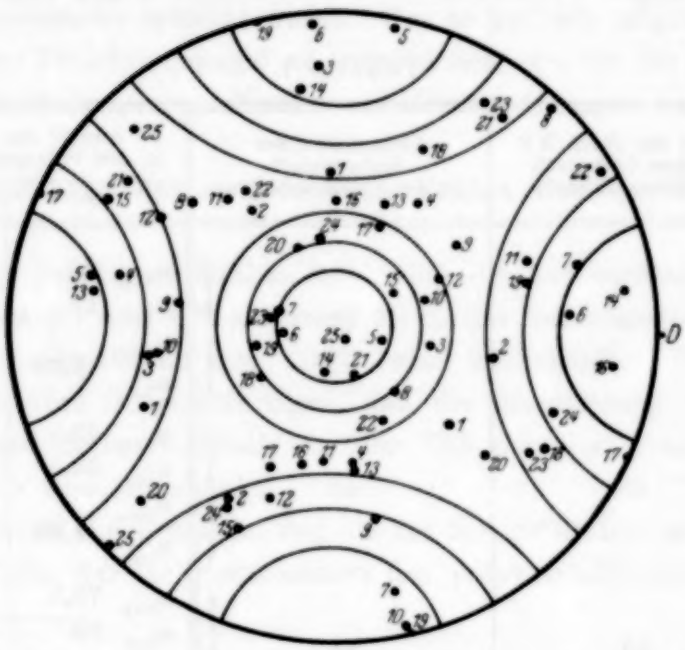


Fig. 4.

Fig. 3 und 4. Lage der Kubuspole der durch Bearbeitungs-Rekristallisation nach relativ schwacher Deformation entstandenen Kristalle.

Fig. 3. Ein Mutterkristall (Nr. III). Fig. 4. Ursprüngliches Material polykristallinisch.

fläche von drei Polkappen mit gleichem Radius beträgt, ausgedrückt in der Oberfläche der halben Projektionskugel als Einheit:

Sphärischer Radius der Polkappen	Gesamtoberfläche von drei Polkappen
20°	0,18
30	0,40
40	0,70

In jeder Projektionsfigur wurde jetzt die Anzahl Kubuspole gezählt, welche innerhalb der drei Polkappen von 20° Radius und ebenso innerhalb der drei Polkappen von 30 bzw. 40° Radius vorhanden waren.

Wenn die Lage der Kristalle keinerlei Vorzugsorientierung aufweist, kann erwartet werden, daß die Verteilung ihrer Kubuspole über die ganze Oberfläche der Projektionskugel die gleiche Dichte hat. Wenn dies zutrifft, wird sich die Zahl der Kubuspole innerhalb eines gewissen Teiles dieser Oberfläche zu der Gesamtzahl der Kubuspole verhalten wie die Größe der Oberfläche des betrachteten Teiles zu der Gesamtoberfläche der Projektionskugel. Wir können also für die oben betrachteten Gebiete der experimentell gefundenen Anzahl Kubuspole ($n_{exp.}$) die unter Annahme einer regelmäßigen Verteilung berechnete Anzahl ($n_{ber.}$) gegenüberstellen.

Tabelle 1.

Kristall Nr.	Anzahl der durch B.R. aus dem Einkristall gebildeten Kristalle	Gesamtzahl der Kubuspole* in der Projektionsfigur	Anzahl der Kubuspole* in drei Polkappen vom Radius		
			40°	30°	20°
I	9	27	$n_{exp.}$ 24	15	5
			$n_{ber.}$ 19	10,8	4,8$_5$
			$\frac{n_{exp.}}{n_{ber.}}$ **1,26**	**1,39**	**1,03**
II	16	48	$n_{exp.}$ 43,5	25	11
			$n_{ber.}$ 33,5	19,2	8,6
			$\frac{n_{exp.}}{n_{ber.}}$ **1,30**	**1,30**	**1,28**
III	28	84	$n_{exp.}$ 73,5	43,5	20,5
			$n_{ber.}$ 59	33,5	15,2
			$\frac{n_{exp.}}{n_{ber.}}$ **1,25**	**1,30**	**1,35**

* Die Kubuspole des Mutterkristalls sind natürlich nicht mitgezählt worden.

Tabelle 1 gibt das Resultat der Zählungen für die drei rekristallisierten Einkristalle wieder.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die wirklich vorhandene Anzahl Kubuspole in drei Polkappen, welche so gewählt sind, daß sie die Kubuspole des ursprünglichen Einkristalls als Mittelpunkte haben, in den untersuchten Fällen 25 bis 40 % höher ist als bei einer überall gleich dichten Verteilung der Kubuspole zu erwarten gewesen wäre*.

Um zu untersuchen, ob der augenscheinlichen Bevorzugung der Orientierung des Mutterkristalls eine bestimmte Bedeutung zukommt, oder ob sie nur eine Folge des Zufalls ist, wurde auch die Rekristallisation eines ursprünglich feinkörnigen Aluminiumbändchens untersucht. Dieses Bändchen hatte ungefähr dieselben Dimensionen wie die besprochenen Einkristalle. Es wurde ebenfalls gedehnt (rund 3 %) und bei 600° rekristallisiert. Auf diese Weise entstanden 25 Kristalle, deren Orientierung bestimmt wurde. Fig. 4 gibt das Resultat der Orientierungsbestimmung in stereographischer Projektion wieder.

Jetzt wurden wiederum die Kubuspole gezählt, welche sich innerhalb dreier Polkappen vom gleichen Radius (dieser Radius war ebenso wie oben 20, 30 oder 40°) befanden. Drei zusammengehörige Polkappen wurden jedesmal so gewählt, daß ihre Mittelpunkte auf der Projektionskugel 90° voneinander entfernt waren. Um so gut wie möglich die ganze Oberfläche der Projektionskugel zu untersuchen, wurden für jeden Radius die Kubuspole in zehn verschieden orientierten Gruppen von Polkappen gezählt**.

Die Variationen der so gefundenen Zahlen sind aus Tabelle 2 abzulesen.

Aus den gegebenen Zahlen folgt, daß die Schwankungen bei den Polkappen von 30 und 40° nur rund 10 % des berechneten Wertes betragen, im Gegensatz zu den 30 % beim Einkristall. Dies Resultat scheint den Schluß zu rechtfertigen, daß die Orientierung der aus dem Einkristall gebildeten Kristalle in der Tat mit der Orientierung des Mutterkristalls zusammenhängt.

Hierin kann die Tatsache, daß die für die 20°-Polkappen gefundenen Zahlen im Falle der Rekristallisation des polykristallinischen Materials

---

* Die Anzahl der Pole innerhalb der 20°-Kappen ist, speziell für Kristall I, zu klein, als daß auf die Resultate der Zählungen in diesen Fällen viel Wert gelegt werden kann.

** Nur eine Gruppe von Polkappen ist in Fig. 4 für jeden Radius (20, 30 und 40°) gezeichnet.

Tabelle 2.

Ursprünglich feinkörniges Aluminium. Anzahl der durch Rekristallisation entstandenen Kristalle: 25. Gesamtzahl der Kubuspole in der Projektionsfigur: 75.

Anzahl * der Kubuspole in drei Polkappen vom Radius:

40^0		30^0		20^0	
$n_{ber.} = 0{,}70 \times 75 = 52{,}5$		$n_{ber.} = 0{,}40 \times 75 = 30{,}0$		$n_{ber.} = 0{,}18 \times 75 = 13{,}5$	
$n_{exp.}$	$\frac{n_{exp.}}{n_{ber.}}$ **	$n_{exp.}$	$\frac{n_{exp.}}{n_{ber.}}$ **	$n_{exp.}$	$\frac{n_{exp.}}{n_{ber.}}$ **
55,5	1,06	26	**0,87**	17,5	**1,30**
54,5	1,04	27,5	0,92	13	0,96
52	0,99	29	0,97	15	1,11
54	1,03	30,5	1,02	16	1,19
52,5	1,00	29	0,97	15	1,11
58	**1,10**	29	0,97	10	**0,74**
56,5	1,08	29	0,97	13,5	1,00
47	**0,89**	26	0,87	12	0,89
51,5	0,98	28,5	0,95	11	0,81
52,5	1,00	34	**1,13**	16,5	1,22

Schwankungen aufweisen von derselben Größenordnung wie im Falle des Einkristalls, keinen Abbruch tun***. Erstens ist in diesem Falle die Zahl der Kugelpole zufolge der Kleinheit des untersuchten Teiles der Oberfläche der Projektionshalbkugel schon ziemlich klein. Zweitens aber kann die merkwürdige Tatsache nicht übersehen werden, daß die drei Polkappen, welche die Kubuspole des ursprünglichen Einkristalls zum Mittelpunkt haben, alle (sowohl diejenige mit 40^0 Radius als diejenige mit 30^0 und 20^0 Radius) ein Plus an Kubuspolen aufweisen, während dagegen beim ursprünglich polykristallinischen Material das Maximum der 40^0-Polkappen in eine anders orientierte Gruppe von Polkappen fällt als das Maximum der 30^0-Polkappen.

Aus dem Obenstehenden kann man also schließen, daß die durch Rekristallisation zufolge relativ schwacher Deformation aus einem Einkristall entstandenen Kristalle eine gewisse Vorzugsorientierung, eine „Rekristallisationslage", einnehmen, welche mit der Orientierung des Mutterkristalls zusammenhängt. Diese Rekristallisationslage ist aber jedenfalls nicht stark ausgesprochen, in dem Sinne, daß die Orientierung

* Die Zahlen in einer horizontalen Reihe beziehen sich auf Gruppen von drei Polkappen mit denselben Mittelpunkten.

** Die Höchst- bzw. Mindestwerte dieses Verhältnisses sind fett gedruckt.

*** Die Möglichkeit besteht, daß die größte Dichte von Polen gerade in einer gewissen Entfernung von den ursprünglichen Polen erwartet werden muß. Hierüber sagen die Versuchsergebnisse jedoch nichts Bestimmtes aus.

vieler der neuen Kristalle stark von der des ursprünglichen Einkristalls abweicht. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß Carpenter und Elam (vgl. oben), bei deren Beobachtungen die untersuchten Einkristalle so wenig deformiert waren (10 %), daß nach Rekristallisation aus dem ursprünglichen Einkristall wieder ein Einkristall entstand, keine bestimmte Beziehung zwischen den Orientierungen dieser Kristalle finden konnten. So eine Beziehung macht sich, wie aus obenstehendem hervorgeht, erst bemerkbar, wenn die Lage von ziemlich vielen Kristallen bestimmt wird, wenn also der Mutterkristall einer etwas größeren Deformation unterworfen wird, so daß die Rekristallisation mehrere Kristalle liefert.

Um zu sehen, ob auch die Richtung der relativ schwachen Deformation sich in der Orientierung der durch B. R. entstandenen Kristalle bemerkbar macht, ist in den Fig. 5, 6, 7 und 8* die Lage der Dehnungsrichtung bezüglich der Orientierung des Mutterkristalls** und der neuen Kristalle wiedergegeben worden. Die Figuren beziehen sich auf die drei Einkristalle I, bzw. II und III, und auf das ursprünglich feinkörnige Bändchen. Wie aus den Figuren hervorgeht, ist von der Bevorzugung einer einfachen kristallographischen Richtung durch die Deformationsrichtung keine Rede, und es ist schwer möglich, etwas Bestimmtes über einen eventuellen Einfluß der Deformation auf die Lage der entstandenen Kristalle auszusagen.

Ganz allgemein wird man einen solchen Einfluß wohl bei jedem Deformationsgrad erwarten können. Die gegenseitige Lage und Größe von Deformation und ursprünglichem Kristallgitter bestimmt die Art der Verformung des Einkristalls und im Zusammenhang damit die Stellen im Kristallgitter, wo zufolge der Deformation die größte Anhäufung von Spannungsenergie stattfindet. Zufällige Störungen im Bau des Kristalls (eventuell „Lockerstellen")*** werden die Lage der am stärksten beanspruchten Stellen mitbeeinflussen. Es sind wahrscheinlich gerade diese Stellen („Keime"), welche in neue, spannungsfreie Kriställchen („Kerne") übergehen können****. Wie groß die Orientierungsänderung ist, welche bei einem solchen Übergang stattfinden kann, ist von vornherein schwer

---

* Vgl. für die Konstruktion derartiger Figuren z. B. C. F. Elam, Phil. Mag. (6) **50**, 517, 1925.

** Die Lage der Dehnungsrichtung bezüglich des ursprünglichen Einkristalls ist umkreist worden.

*** A. Smekal, Naturwiss. **16**, 262, 1928.

**** Siehe A. E. van Arkel und P. Koets, ZS. f. Phys. **41**, 701, 1927.

zu sagen. Dies wird von dem Mechanismus, welcher diesen Übergang bewerkstelligt, abhängen.

In den besprochenen Fällen bestand die Deformation nur aus einer Dehnung von wenigen Prozenten. Wie eine Laue-Aufnahme nach der Deformation zeigt, hat im großen und ganzen nur eine Drehung des Mutterkristalls um wenige Grade stattgefunden*. Es ist dann auch nicht erstaunlich, daß noch wohl ein deutlicher Einfluß der Orientierung des Mutterkristalls, nicht aber der Deformationsrichtung**, auf die Lage der entstandenen Kristalle zu merken ist***.

---

* Siehe auch Carpenter und Elam, l. c.

** Vielleicht ist ein Einfluß der Deformationsrichtung doch in den Figuren zu erkennen. Eine nähere Betrachtung der Fig. 1 bis 3 ergibt, daß die Verteilung der Kubuspole der neuen Kristalle um die Kubuspole der Mutterkristalle nicht „konzentrisch" ist, in dem Sinne, daß sie nicht rings um die ursprünglichen Pole nach allen Seiten ebenso dicht zerstreut liegen (dies kommt besser zum Ausdruck, wenn die Projektionsfiguren mit Hilfe des Wulffschen Netzes so gedreht werden, daß einer der Kubuspole des Mutterkristalls in den Mittelpunkt zu liegen kommt). Es ist aber natürlich auch möglich, daß diese scheinbar unregelmäßige Zerstreuung um die Kubuspole des Mutterkristalls eine Folge des Zufalls ist.

*** Die Orientierung von aus polykristallinischem Material nach der Deformationsmethode hergestellten Aluminiumkristallen ist von verschiedenen Autoren untersucht worden: C. F. Elam, Phil. Mag. (6) **50**, 517, 1925; E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 47, 1926; R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 120, 1927; K. Tanaka, Japan. J. Phys. **4**, 137, 1927; J. Weerts, ZS. f. techn. Phys. **9**, 126, 1928.

Bei diesen Untersuchungen entstand aus jeder Metallprobe nur ein einziger Aluminiumkristall. Der Deformationsgrad muß also auch hier klein gewesen sein. [Die von Schiebold und Sachs untersuchten Kristalle sind nur teilweise nach der Deformationsmethode, teilweise aber nach der Czochralskischen Methode (Ziehen aus der Schmelze) hergestellt worden. Diese letzten Kristalle müssen hier außer Betracht gelassen werden: bei ihnen ist nämlich die Orientierung nicht bestimmt worden bezüglich einer Deformationsrichtung, sondern bezüglich einer Wachstumsrichtung.] Die gefundenen Lagen weisen dann auch bei allen Forschern große Streuungen auf. Doch scheint die Deformationsrichtung gewisse kristallographische Richtungen zu bevorzugen, obgleich die Versuchsergebnisse in dieser Hinsicht nicht übereinstimmen. Während Elam, Schiebold und Sachs, und Weerts eine Bevorzugung der [110]-Richtung finden, scheint diese Richtung bei den von Karnop und Sachs untersuchten Kristallen eben gemieden zu werden. Tanaka findet bei drahtförmigen Kristallen eine Bevorzugung der [210]-Richtung, bei bandförmigen dagegen der [110]-Richtung.

Im Zusammenhang mit dem Obenstehenden und mit den im Anfang dieser Arbeit erwähnten Versuchen von van Arkel und van Bruggen scheint die Möglichkeit einer Bevorzugung gewisser kristallographischer Richtungen nicht ausgeschlossen. Die Tatsache, daß die Orientierung nach Rekristallisation zusammenhängt mit der ursprünglichen Ausgangsstruktur, macht es wahrscheinlich, daß eine schon im Ausgangsmaterial vorhandene Vorzugsorientierung hier eine Rolle gespielt hat.

Mit zunehmender Deformation wird dies anders werden können. Die ursprüngliche Einkristallstruktur wird mehr und mehr verlorengehen. Es entsteht eine Deformationsstruktur, aufgebaut aus vielen mehr oder weniger deformierten Kristalliten, die unter Umständen bei großer Deformation eine bezüglich der Hauptrichtungen des Spannungsfeldes symmetrische Lage einnehmen können*. Es wird von der Größe der Deformation und von der gegenseitigen Lage von Mutterkristall und

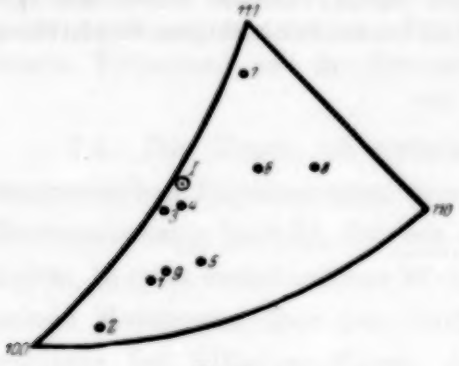


Fig. 5.

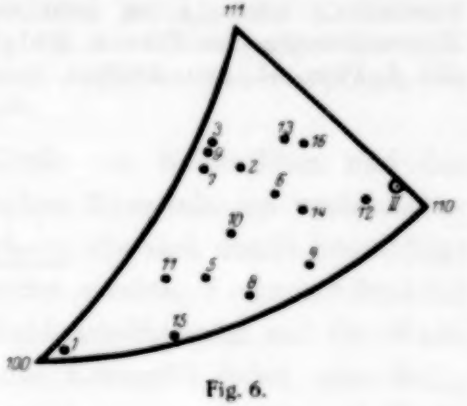


Fig. 6.

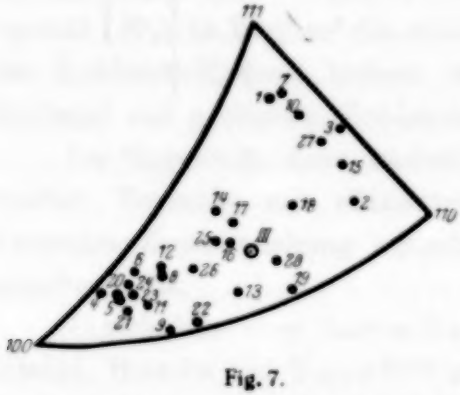


Fig. 7.

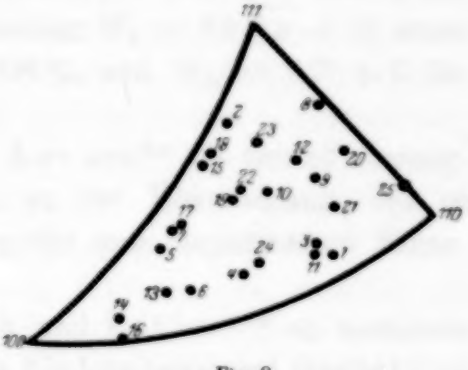


Fig. 8.

Fig. 5 bis 8. Lage der Dehnungsrichtung bezüglich der Achsen der durch Bearbeitungs-Rekristallisation nach relativ schwacher Deformation entstandenen Kristalle.
Fig. 5. Ein Mutterkristall (Nr. I). Fig. 6. Ein Mutterkristall (Nr. II).
Fig. 7. Ein Mutterkristall (Nr. III). Fig. 8. Ursprüngliches Material polykristallinisch.

Deformationsrichtung abhängen, ob diese Kristallite eine scharf eingestellte Anordnung oder eine vielfache Mannigfaltigkeit von Lagen mit großer Streuung aufweisen. Die Zahl der sich zufolge der B. R. bildenden Kristallite wird sehr groß sein, so daß eine eventuell statistisch anwesende Vorzugsorientierung sich leicht bemerkbar machen wird. Untersuchungen, die jetzt im Gange sind, zeigen tatsächlich, daß die Rekristallisationsstruktur von stark deformierten Aluminium-Einkristallen

* Siehe E. Schiebold, ZS. f. Krist. **63**, 163, 1926.

im allgemeinen eine Vorzugsorientierung aufweist. Diese letztere ist aber von der gegenseitigen Lage von Kristall und Deformationsrichtung abhängig. Teile desselben Kristalles, die in verschiedenen Richtungen gewalzt sind, geben im allgemeinen verschiedene Rekristallisationslagen*. Hierauf wird in einer folgenden Mitteilung ausführlich zurückgekommen werden.

* Daß die Rekristallisationsstruktur in hohem Maße von der Art der Kaltbearbeitung abhängig ist, geht unter anderem schon deutlich hervor aus den Untersuchungen von Frhr. v. Göler und G. Sachs an feinkörnigem Kupferblech (ZS. f. Phys. **41**, 889, 1927).

Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Eisen.

Von **G. J. Sizoo** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 28. August 1928).

Es wurden die magnetischen Eigenschaften von vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen in Abhängigkeit von der Kristallgröße untersucht. Koerzitivkraft und Hysteresearbeit nehmen ab, die Maximalpermeabilität steigt, wenn die Kristallgröße zunimmt. Die Remanenz ist unabhängig von der Kristallgröße. Der elektrische Widerstand und der Temperaturkoeffizient desselben sind unabhängig von der Kristallgröße.

§ 1. Die Frage, ob zwischen der Größe der Kristalliten und den magnetischen Eigenschaften ferromagnetischen Materials ein ursächlicher Zusammenhang besteht, ist von den Forschern, die sich damit beschäftigt haben, in ganz verschiedener Weise beantwortet worden. Yensen* fand bei seinen Messungen über den Einfluß des Kohlenstoffgehalts auf die Wattverluste bei Silicium–Eisen, daß auch die Kornzahl dabei eine Rolle spielt. Nach ihm besteht zwischen Kornzahl pro mm² (N) und Wattverlust (W_h) in Erg/cm³ die einfache Beziehung $W_h = 65\sqrt{N} + C$, wenn der Kohlenstoffgehalt kleiner ist als 0,006 %, und $W_h = 3N + C$ für Material mit größerem Kohlenstoffgehalt.

Im Gegensatz dazu kommt aber v. Auwers** auf Grund umfangreicher Versuche mit siliziertem Bleche zu der Überzeugung, daß es keinerlei Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften gibt.

Inzwischen aber haben Sucksmith und Potter*** an unreinem Nickel, Honda und Kaya**** sowie auch Eichenberg und Oertel† an technischem Eisen eine Verringerung der Hysteresearbeit mit zunehmender Kristallgröße nachweisen können. Steinhaus und Gumlich†† haben schon vor mehreren Jahren versucht, denselben Effekt an sehr reinem, mehrfach raffiniertem Elektrolyteisen zu finden, jedoch ohne Erfolg. Auch Gerlach, der schon 1921 ††† auf den Einfluß der Kristallgröße auf den Hystereseverlust bei Eisensiliciumlegierungen aufmerksam gemacht

---

* T. D. Yensen, Journ. Amer. Inst. Elect. Eng. **43**, 457, 1924.
** O. v. Auwers, ZS. f. techn. Phys. **6**, 578, 1925.
*** W. Sucksmith und H. H. Potter, Nature **118**, 730, 1926.
**** K. Honda und S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **15**, 721, 1926.
† G. Eichenberg und M. Oertel, Stahl und Eisen **47**, 262, 1927.
†† W. Steinhaus, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. VI, S. 61.
††† W. Gerlach, Phys. ZS. **22**, 568, 1921.

hat, findet keinen regelmäßigen Zusammenhang bei reinem Eisen, denn er erwähnt in einer späteren Arbeit*, daß auf geeignete Weise geglühtes polykristallines Elektrolyteisen dieselben magnetischen Eigenschaften zeigt wie seine Einkristalle. Unter diesen Umständen erschien es angebracht, die Versuche mit reinem Eisen nochmals zu wiederholen und zu versuchen, zu einem endgültigen Resultat zu kommen.

§ 2. Wir haben unsere Versuche mit „vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen", bezogen von Heraeus, angestellt. Eine Analyse dieses Materials ergab folgendes Resultat:

Fe	100,000 %	Si	0,014 %
S	0,012 %	P	—
C	0,024 %	Mn	—

Um die gewünschte Variation in der Kristallgröße zu erhalten, benutzten wir das bekannte mechanisch-thermische Verfahren**. Bei den ersten Versuchen stellte sich bald heraus, daß der Einfluß der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften jedenfalls gering ist und sehr leicht durch andere Ursachen, wie mechanische Deformation oder verschiedene thermische Behandlung, überdeckt werden kann. Es war darum notwendig, jede Serie von Drähten oder Streifen, deren magnetische Eigenschaften verglichen werden sollten, zu gleicher Zeit in einem Ofen von gleichmäßiger Temperatur zu glühen. Nach verschiedenen Versuchen wurde die folgende Methode gewählt. Eine Serie von ungefähr zehn Streifen oder Drähten wurde während 12 Stunden im Vakuum auf etwa 880° erhitzt, sodann langsam im Ofen abgekühlt. Danach wurden sie gedehnt oder gewalzt, wobei der Betrag der Deformation bei den verschiedenen Proben so gewählt wurde, daß die Kristallgrößen nach der Kristallisation eine regelmäßige Reihe bildeten. Die Deformation betrug meistens 3 bis 30 %. Die Kristallisation wurde durch ein zweites Glühen unter denselben Verhältnissen wie das erste erhalten. Nach der Rekristallisation wurden die Proben mit verdünnter Salpetersäure geätzt, wobei große Vorsicht anzuwenden war, um mechanische Beanspruchung zu vermeiden.

Die Hysteresekurven wurden nach den üblichen Methoden für Streifen im Joch, für Drähte im Magnetometer bestimmt. Das Magnetometer war nach dem Prinzip von Kohlrausch und Holborn*** konstruiert. Das Magnetsystem war bifilar aufgehangen. Die Magneti-

---

* W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926.

** Vgl. z. B. C. A. Edwards und L. B. Pfeil, Journ. Iron and Steel Inst. **119**, 129, 1924.

*** F. Kohlrausch und L. Holborn, Ann. d. Phys. **10**, 587, 1903.

sierungsspulen hatten eine besondere Wickelung, mit deren Hilfe das Erdmagnetfeld kompensiert werden konnte. Wegen der Notwendigkeit, mechanische Beanspruchung der Proben zu vermeiden, war es nicht möglich, die Drähte zu Ellipsoiden abzudrehen. Wir wählten darum das Dimensionsverhältnis (Länge : Durchmesser) so groß, daß man ohne erheblichen Fehler den Entmagnetisierungsfaktor des entsprechenden Ellipsoids anwenden durfte, um die gemessenen Hysteresekurven zu korrigieren. Wir werden von den verschiedenen Meßreihen, welche sowohl mit Ringen und Streifen als mit Drähten* angestellt wurden, nur zwei etwas ausführlich besprechen, weil im wesentlichen immer dieselben Resultate herauskamen.

§ 3. Bei der ersten der zwei oben genannten Meßreihen wurden neun Drähte (Länge 20 cm, Durchmesser 0,95 mm) auf die oben beschriebene Weise rekristallisiert. Die Deformation zwischen den beiden Glühungen war eine Dehnung und betrug bzw. 3, 4, 5, 7, 11, 13, 15, 20 und 0 %. Der letzte Draht wurde also nicht gedehnt. Nach der Rekristallisation wurde die mittlere Länge der Kristallite ausgemessen. Bei den Drähten mit größeren Kristallen (3, 4, 5 und 7 %) nahmen diese den ganzen Durchschnitt des Drahtes ein, bei denen mit kleineren Kristallen war das nicht mehr der Fall. Die Magnetisierungskurven wurden im Magnetometer bestimmt. Der entmagnetisierende Faktor wurde aus dem Dimensionsverhältnis für jeden Draht berechnet und betrug ungefähr 0,001 40.

Der maximale Wert der wahren Feldstärke war ungefähr 12,5 Gauß, der entsprechende Wert der Induktion ungeführ 13 000 B-Einheiten. Aus den Kurven wurden die Koerzitivkraft, die Remanenz, die Maximalpermeabilität und die Oberfläche der Hysteresefigur abgeleitet. Die letztere wurde auf die Hysteresearbeit in Erg/cm³ für $B_{max} = 10\,000$, mit Hilfe der Beziehung von Steinmetz, $W_h = \eta + B_{max}^{1,6}$, reduziert. Die Resultate für diese Serie sind in Tabelle 1 vereinigt. Ein absolut regelmäßiger Verlauf der verschiedenen Daten wurde noch nicht erhalten, doch ist der qualitative Zusammenhang zwischen Kornzahl und magnetischen Eigenschaften unzweifelhaft zu erkennen. Man sieht aus der Tabelle, daß bei zunehmender Kristallgröße:

a) die Koerzitivkraft abnimmt,
b) die Maximalpermeabilität zunimmt,
c) die Hysteresearbeit abnimmt,
d) die Remanenz konstant bleibt.

* Bei den Messungen mit Drähten bekamen wir meist regelmäßige Resultate, weil dabei mechanische Beanspruchung am besten zu vermeiden war.

Tabelle 1.

Nr.	Dehnung Proz.	Mittlere Länge der Kristalle mm	Koerzitivkraft Gauß	Remanenz Gauß	Maximal-permeabilität	Hysteresearbeit für $B_{max} = 10000$ Erg/cm³
1	3	11	0,388	9460	8050	1485
2	4	7	0,400	9360	7680	1542
3	5	6,3	0,376	9460	8200	1480
4	7	2,7	0,407	9430	8050	1475
5	11	1,2	0,428	9450	7300	1710
6	13	0,7	0,462	9460	7550	1750
7	15	0,6	0,465	9360	6970	1740
8	20	0,3	0,515	9300	6850	1780
9	0	0,1	0,794	8050*	4090*	5200

Die Hysteresekurven werden also wohl schmäler, wenn die Kristallgröße zunimmt, aber ihre allgemeine Gestalt ändert sich nicht. Daß es sich hier wirklich um einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Korngröße und den magnetischen Eigenschaften handelte, konnte aber erst dann als sicher angenommen werden, wenn festgestellt war, daß alle Drähte dieselben mechanischen Eigenschaften hatten. Es könnte z. B. sein, daß die verschiedenen Deformationen, welche die Drähte erfahren hatten, durch das Glühen noch nicht ganz beseitigt waren und sich in den magnetischen Eigenschaften noch bemerken ließen.

Um diese Möglichkeit nachzuprüfen, wurden die Drähte noch einige Male auf 850° erhitzt, jedesmal während etwa 12 Stunden, und nach jedem Glühen wieder die Koerzitivkräfte gemessen. Das Resultat war

Tabelle 2.

Nr.	Dehnung Proz.	Koerzitivkraft Gauß	Elektrizitätsmodul kg/mm²
1	3	0,416	$14{,}8 \cdot 10^3$
2	4	0,409	15,6
3	5	0,410	14,8
4	7	0,432	14,8
5	11	0,498	15,4
6	13	0,463	15,4
7	15	0,511	14,7
8	20	0,545	15,0
9	0	0,705	14,7

* Diese kleinen Werte der Remanenz und der Maximalpermeabilität können, wie wir auf Grund anderer Meßreihen feststellen können, nur eine zufällige Ursache haben, wahrscheinlich eine Biegung beim Ätzen. Daraus ist auch zu erklären, daß nach wiederholtem Glühen die Koerzitivkraft von 0,794 auf 0,704 abnehmen konnte (vgl. Tabelle 1 und 2). Auch die abnormal große Hysteresearbeit ist also nur zufällig.

immer im wesentlichen dasselbe wie in Tabelle 1. Nach dem letzten Glühen wurden auch die Elastizitätsmoduln bestimmt. Dazu wurden die Drähte einseitig eingeklemmt und die Durchbiegung an der anderen Seite bei geringer Belastung gemessen. Tabelle 2 gibt die Koerzitivkräfte und Elastizitätsmoduln nach dem letzten Glühen an. Erstere sind etwas höher als in der Tabelle 1, zeigen aber denselben qualitativen Verlauf. Die Elastizitätsmoduln sind innerhalb der Meßgenauigkeit konstant.

§ 4. Bei einer zweiten Serie von 11 Drähten (Länge 20 cm, Durchmesser 0,9 mm) bestimmten wir nach jeder Behandlung sowohl die Koerzitivkräfte als die Elastizitätsmoduln. Die Messungen geschahen also:

a) nach dem ersten Glühen,

b) nach der Dehnung,

c) nach dem zweiten Glühen.

Bei diesem zweiten Glühen war die Temperatur etwas geringer als bei der oben genannten Meßreihe. Dadurch sind die Drähte mit kleiner Deformation (3, 4, 5 und 7 %) nicht völlig rekristallisiert. Sie zeigen also zwischen den größeren Kristallen noch Teile mit polykristallinem Material. Je größer die Deformation, desto weiter ist die Rekristallisation fortgeschritten. Die mittlere Kristallgröße nimmt hier also zu, wenn die Deformation zunimmt. Bei den völlig rekristallisierten Drähten (9 bis 30 %) ist natürlich das Umgekehrte der Fall. Die Größe der Kristalliten war hier ungefähr dieselbe wie bei den Drähten mit gleicher Deformation in der ersten Meßreihe. Die Resultate dieser Meßreihe sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Man zieht daraus folgende Schlüsse:

a) Vor der Dehnung haben alle Drähte ungefähr dieselben Koerzitivkräfte und Elastizitätsmoduln.

b) Nach der Deformation nimmt die Koerzitivkraft stark, der Elastizitätsmodul weniger stark zu mit zunehmender Deformation.

c) Nach dem zweiten Glühen müssen wir unterscheiden zwischen Drähten, welche zum Teil, und solchen, welche völlig rekristallisiert sind, weil im ersteren Falle die mittlere Größe der Kristalle zunimmt, im zweiten aber mit zunehmender Deformation abnimmt.

Bei der letzteren Gruppe finden wir, wie in der Meßreihe von § 2, eine zunehmende Koerzitivkraft mit zunehmender Deformation, während der Elastizitätsmodul konstant ist und denselben Wert hat, wie bei dem nicht deformierten Material (Draht 11). Bei der ersten Gruppe aber nimmt die Koerzitivkraft ab, wenn die Deformation zunimmt, was auch zu erwarten ist, weil die Kristallgröße zunimmt. Überdies finden wir

Tabelle 3.

Nr.	Dehnung Proz.	Nach dem ersten Glühen		Nach der Dehnung		Nach dem zweiten Glühen		Bemerkungen
		Hc*	E**	Hc*	E**	Hc*	E**	
1	3	1,083	$18{,}5 \cdot 10^3$	2,02	$19{,}5 \cdot 10^3$	0,900	$17{,}5 \cdot 10^3$	
2	4	1,073	18,3	2,48	19,5	0,834	14.7	Teilweise rekristallisiert
3	5	1,076	19,3	2,68	19,3	0,713	15,7	
4	7	1,118	18,8	2,74	19,8	0,656	14,3	
5	9	1,091	18,3	2,96	20,3	0,423	16,5	
6	11	1,098	17,8	3,09	20,5	0,427	17,9	
7	13	1,220	20,0	3,24	20,6	0,441	17,6	Völlig rekrist.
8	15	1,142	19,8	3,84	20,8	0,483	17,7	
9	20	1,115	19,1	3,70	21,2	0,540	17,7	
10	30	1,083	19,5	3,80	20,9	0,543	16,3	
11	0	1,065	19,1	1,065	19,5	0,881	16,6	Nicht „

das merkwürdige Resultat, daß der Elastizitätsmodul für das teilweise rekristallisierte Material im Mittel kleiner ist als für das völlig rekristallisierte. Wir haben dies Resultat auch bei anderen Meßreihen, wobei teilweise rekristallisierte Proben erhalten wurden, nachgeprüft und feststellen können, daß der Elastizitätsmodul bei Material, dessen Rekristallisation gerade begonnen hat, ungefähr 20 % geringer ist als vor der Rekristallisation und während des Fortschreitens der Kristallisation regelmäßig zunimmt. Am Ende der Rekristallisation hat der Elastizitätsmodul denselben Wert wie an einer nicht rekristallisierten Probe, die dieselbe Wärmebehandlung mitgemacht hat, und ist unabhängig von der Kristallgröße. Wir fanden z. B. bei vier Stäben, welche bzw. 2, $2^1/_2$, 4 und 10 % gereckt und von denen der erste und zweite nur teilweise rekristallisiert waren, die Elastizitätsmoduln 13,2, 15,3, 16,5 und $16{,}3 \cdot 10^3$ kg/mm², während die Koerzitivkräfte bzw. 0,750, 0,683, 0,350 und 0,433 betrugen.

An einer Serie von Drähten mit verschiedener Größe der Kristalle haben wir auch den spezifischen Widerstand und den Temperaturkoeffizienten bestimmt. Es war keine Abhängigkeit von der Kristallgröße zu entdecken. Der spezifische Widerstand betrug von allen Drähten innerhalb der Meßgenauigkeit $1{,}033 \cdot 10^{-5}$ cm; der Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° C 0,00580. Der letzte Wert ist also bedeutend geringer als derjenige, den Holborn*** bei sehr reinem Elektrolyteisen gefunden hat, nämlich 0,00680. Die geringen Verunreini-

* Koerzitivkraft in Gauß.
** Elastizitätsmodul in kg/mm².
*** L. Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 145, 1919.

gungen, welche sich auch aus der Analyse ergaben, haben auf den Temperaturkoeffizienten also einen erheblichen Einfluß*.

§ 5. Unsere Resultate sind, was Koerzitivkraft, Maximalpermeabilität und Hysteresearbeit betrifft, in qualitativer Übereinstimmung mit den Experimenten von Honda und Kaya**. Doch meinen diese Forscher, ebenso wie Gerlach***, bei Einkristallen nicht nur äußerst geringe Hysteresearbeit, sondern auch sehr kleine Remanenz gefunden zu haben. Auf Grund unserer Messungen würde man aber erwarten, daß Einkristalle wohl eine geringe Koerzitivkraft**** und also geringe Hysteresearbeit, aber doch eine normale Remanenz haben, weil diese letzte Größe offenbar nicht von der Kristallgröße abhängt.

Diese Auffassung ist überdies auch im Einklang mit der Weissschen Theorie der spontanen Magnetisierung der Kristalle, während die Eigenschaften, welche Gerlach den Einkristallen zuschreibt, nicht damit zu vereinen sind. Nun hat auch Wolman† bei einem langen Einkristall eine normale Hysteresekurve bekommen. Er fand aber, daß die Breite der Hysteresefigur stark von der Schnelligkeit der Änderungen der Magnetisierungsströme abhängt. Auch Gerlach fand bei plötzlicher Ausschaltung des Feldes eine viel geringere Remanenz als bei langsamer Ausschaltung. Wir haben diese Erscheinung auch bei unseren Messungen gefunden und festgestellt, daß der Unterschied um so größer war, je größer der entmagnetisierende Faktor. Wenn man nach dem plötzlichen Ausschalten des Feldes den Strom in entgegengesetzter Richtung wieder langsam von Null an vergrößerte, um die Koerzitivkraft zu bestimmen, so fand man auch dafür einen viel kleineren Wert als den normalen. Dies weist darauf hin, daß, wie auch Wolman vermutet, die Probe beim plötzlichen Ausschalten durch auftretende Schwingungen ganz oder teilweise entmagnetisiert werden kann. Wir haben darum bei den eigent-

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Nach der Einsendung dieser Arbeit haben wir das Material in einem Vakuum-Hochfrequenzofen umschmelzen können. Der Temperaturkoeffizient wurde dadurch auf 0,00625 erhöht, die magnetischen Eigenschaften änderten sich aber sehr wenig und die obigen Resultate wurden vollkommen bestätigt.

** K. Honda und S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **15**, 721, 1926.

*** W. Gerlach, ZS. f. Phys. **38**, 828, 1926.

**** Aus einem Stabe, der aus einigen großen und mehreren kleinen Kristallen bestand, wurde ein Einkristall von 30 mm Länge und 3 mm Durchmesser geschnitten. Die Koerzitivkraft dieses Einkristalls war 0,19. Die Koerzitivkraft des ursprünglichen Stabes war 0,38.

† W. Wolman, Arch. f. Elektrotechn. **19**, 385, 1928.

lichen Messungen den Magnetisierungsstrom immer sehr langsam und kontinuierlich geändert.

Da nun Gerlach nicht nur bei seinen Einkristallen, sondern auch bei polykristallinem Material eine geringe oder sogar keine Remanenz findet, so scheint es nicht ganz ausgeschlossen, daß die oben genannte Erscheinung bei seinen Messungen nicht völlig beseitigt war. Inzwischen soll aber auch die Möglichkeit offengelassen werden, daß das von Gerlach benutzte Eisen durch eine noch unbekannte Ursache, vielleicht noch größere Reinheit, andere magnetische Eigenschaften hatte als das von uns untersuchte Material.

W. Steinhaus* nimmt an, daß es zwei Typen von nahezu hysteresefreien Magnetisierungskurven gibt, den Typus I mit kleiner Koerzitivkraft, aber hoher Remanenz und hoher Maximalpermeabilität, und den Typus II mit kleiner Koerzitivkraft, kleiner Remanenz und kleiner Maximalpermeabilität. Er schreibt dem von Gerlach untersuchten Eisen den Typus II zu, während er selbst auch einmal bei einer Probe von Elektrolyteisen denselben Typus gefunden hat. Aus unseren Messungen ergibt sich, daß der Unterschied zwischen den beiden Typen jedenfalls mit der Kristallgröße nichts zu tun hat, weil wir bei dem von uns benutzten Material, unabhängig von der Kristallgröße, immer den Typus I gefunden haben.

Zum Schluß möchte ich den Herren A. H ten Hoor und R. Iwema für ihre Hilfe bei dieser Untersuchung danken.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, den 31. Juli 1928.

---

* W. Steinhaus, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. Bd. VI, S. 62.

(Antwort auf die Erwiderung von Herrn E. Rüchardt.)

Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß naher Metallwände.

Von **J. Koenigsberger** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 12. Juli 1928.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die Resultate der von E. Rüchardt in seiner Erwiderung mitgeteilten neuen Messungen über die Umladung von Kanalstrahlen sich um 20 bis 30% von seinen früheren unterscheiden, und zwar in dem Sinne, daß sie sich den Zahlen von A. Rüttenauer erheblich nähern. Es wird dann gezeigt, daß die zwei vom Verfasser angegebenen Korrektionen für Umladungsmessungen nicht vernachlässigt werden dürfen. — Die Wirkung naher Metallwände, z. B. einer Kapillaren, auf die Umladung von Kanalstrahlen beruht darauf, daß die Strahlen durch Streuung an den Gasmolekülen aus ihrer Bahn zur Metallwandung abgelenkt und dort bei streifender Reflexion, die eine wellenmechanisch zu erklärende Streuung sein dürfte, umgeladen werden. — Bezüglich der Streuungsmessungen von R. Conrad wird darauf hingewiesen, daß die Werte von G. P. Thomson, die ursprünglich fast zehnmal so groß waren wie die von Conrad, sich in den späteren Messungen den Zahlen von Conrad bis auf 30% genähert haben.

1. Herr E. Rüchardt* hatte bei einer Kritik von Umladungsmessungen an Kanalstrahlen eine Versuchsanordnung benutzt, die der von J. Kutschewski, A. Rüttenauer und dem Verfasser** angewandten entsprechen sollte, aber das Wesentliche, den Schutz der Kanalstrahlen vor der Einwirkung des ablenkenden Magnets durch einen dicken langen Eisenring, nicht besaß. Es ist nicht verwunderlich, daß Herr Rüchardt dabei einen erheblichen Einfluß des streuenden Magnetfeldes auf die Strahlen fand.

Im Gegensatz zu dem, was Herr Rüchardt neuerdings (R. II, S. 595) behauptet, kann man leicht in bekannter Weise durch Ablenkung einer Bussolenmagnetnadel und aus deren Schwingungsdauer das Magnetfeld messen und aus den bekannten Formeln die magnetische Ablenkung der Kanalstrahlen auf $\pm 20\%$ berechnen und so genügend genau feststellen, ob eine merkliche magnetische Streuung bei den von A. Rüttenauer und mir benutzten Abständen, den Kondensator- und Blendenabmessungen,

* E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **71**, 377, 1923 (als R. I. bezeichnet); ZS. f. Phys. **48**, 595, 1928 (R. II).

** J. Koenigsberger und J. Kutschewski, Ber. d. Freiburger naturf. Ges. **19**, 117, 1911 und Ann. d. Phys. **37**, 161, 1912 (als F. I und II bezeichnet); A. Rüttenauer, ZS. f. Phys. **1**, 385, 1920 und **4**, 267, 1921 (F. III und IV); J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **43**, 883, 1927 (F. V).

dem Durchmesser der Thermosäule usw. vorhanden sein konnte. Dies war bei den von uns l. c. angegebenen Geschwindigkeiten nicht der Fall; es wurden weniger als 10 % der Strahlen von der Thermosäule usw. abgelenkt.

2. Was den zweiten Punkt, den Einfluß naher Metallwände auf die Umladungen der Strahlen, angeht, so wird (R. II, S. 596) nach Literaturstellen in früheren Arbeiten dieses Instituts gesucht, während in der Notiz, auf die Herr Rüchardt erwidert, drei Seiten (§ 3) und eine Tabelle mit den Versuchsergebnissen (F. V, S. 890) enthalten sind, welche diesen Einfluß zeigen. Diese Beobachtungen hat Herr Rüchardt weder experimentell noch theoretisch widerlegt. Der Effekt wird zwar in einem Kondensator, wie ihn Herr Rüchardt benutzt, geringer sein als in einer Kapillare, deren Durchmesser ebenso groß wie der Plattenabstand des Kondensators ist. Doch er muß immer noch merklich sein, solange Ablenkung und Parallelität der Kanalstrahlen nicht so scharf sind, der Gasdruck nicht so tief sinkt und die Geschwindigkeit nicht so hoch ist, daß eine Streuung der Strahlen durch das Gas in dem langen Kondensator nicht mehr stattfindet. Findet aber eine Streuung statt, welche die Strahlen auf die Metallwände streifend auftreffen läßt — und das wird mehr und minder stark, wie man aus den Zahlen von R. Conrad und von G. P. Thomson ausrechnen kann, bei den niederen Geschwindigkeiten und relativ höheren Drucken der Fall sein —, so werden die streifenden Strahlen am Metall „reflektiert“. Dabei wird ihr Ladungszustand teilweise geändert. Das Metall und die adhärierende Gasschicht geben Elektronen ab, neutralisieren rascher und wohl auch anders als die freien Gasmoleküle.

Es ist nach den obigen Darlegungen (vgl. auch F. V, S. 891, § 3 Schluß) klar, daß dieser Effekt mit zunehmender Streuung, also bei höheren Drucken und relativ kleinen Geschwindigkeiten, stärker auftritt, namentlich wenn der Abstand der Metallwände vom Strahl groß ist, also gerade umgekehrt, als Herr Rüchardt (R. II, S. 597*. „Gerade bei niedrigen Drucken müßte sich der Einfluß naher Metallwände am stärksten geltend

* Natürlich ist dieser Effekt wieder bei ganz hohen Drucken, hoch relativ zu der jeweilig angewandten Geschwindigkeit, schwerer festzustellen, weil da der Gleichgewichtszustand, der nicht sehr verschieden ist für Kapillare und freies Gas, zu rasch erreicht wird. — Der Effekt muß völlig fehlen bei ganz niedrigen Drucken, starker Ausblendung und sehr guter Parallelität der Strahlen. — Bei der engen, im hiesigen Institut verwandten Kapillare von 0,8 mm Durchmesser ohne vorhergehende Ausblendung konnte der Effekt auch schon bei ziemlich kleinen Drucken auftreten.

machen.“) das ohne Beweis annimmt. Herr Rüchardt benutzt zudem bei seinem Nachweis, daß dieser Effekt nicht vorhanden sein soll, zwei enge Kondensatoren vor und hinter demjenigen Kondensator, dem er variable Dicke gibt. Der Effekt könnte aber bei diesen Drucken erst dann merklich auftreten, wenn der Kondensator, dessen Abstand variiert wird, etwa dieselbe oder eine kleinere Dicke hat als die unmittelbar benachbarten ausblendenden Kondensatoren C_1 und C_2 (R. II, S. 597, Fig. 1). Herr Rüchardt findet für Plattenabstände von 4 mm gegen solche von 1 bis 2 mm trotz der dafür ungünstigen niedrigen Drucke (R. II, S. 598, Tabelle) und der Ausblendung eine beginnende Verkleinerung der Weglänge, die aber auf Versuchsfehlern beruhen soll, worüber ich kein Urteil habe. Es ist wohl möglich, daß eine Verkleinerung auf 2 mm und dann genau auf 1 mm auch unter diesen ungünstigen Versuchsbedingungen einen deutlicheren Unterschied und damit das Vorhandensein des Effekts ergeben hätte.

3. Hinsichtlich der zwei von mir jetzt (V, S. 891 ff.) für notwendig erachteten, von Herrn Rüchardt noch nicht berücksichtigten Korrektionen für verschiedene Streuung positiver und neutraler Strahlen und für endliche elektrische Ablenkung ist zuzugeben, daß die darin vorkommenden Größen nur auf $\pm 30\,\%$* abgeschätzt werden können. Das ist aber meines Erachtens kein Grund, sie deshalb als willkürlich abzulehnen. Es müssen diese beiden Effekte vorhanden sein. Die Frage wäre nur, ob in der Abschätzung ein Irrtum unterlaufen ist, der die Korrektion viel zu groß erscheinen läßt. Das ist für die Korrektion bezüglich der elektrischen Ablenkung bei uns sicher nicht der Fall. — Wie groß bei den Versuchen von Herrn Rüchardt die Ablenkung war, weiß ich nicht. — Daß bei Gültigkeit der anderen Korrektion für die verschiedene Streuung positiver und neutraler Strahlen Herr Rüchardt eine Druckabhängigkeit von w hätte finden müssen, ist kein Gegenbeweis; denn die Genauigkeit seiner Messung des Gleichgewichts ist (R. I, S. 399) höchstens 10 %; die Fehlergrenze der korrigierten Werte von Rüttenauer ist etwa $\pm 15\,\%$. — Die Korrektion für Streuung verlangt meines Erachtens keine stärkere Druckabhängigkeit in dem untersuchten Bereich. Es schrieb Herr Rüchardt (I, S. 385) von seinen eigenen Messungen der Größe w (Verhältnis der Zahl der positiven zu den neutralen Strahlen):

---

* Ihre Wirkung, die am Resultat anzubringende Korrektion, ist aber nur etwa 10 % des Resultats, so daß die hierdurch bedingte Unsicherheit des Resultats nur etwa $\pm 3\,\%$ beträgt.

„Auch erkennt man deutlich die von W. Wien behauptete Druckabhängigkeit." Jetzt aber S. 595: „Auch muß dieser Einfluß nach Koenigsberger vom Druck abhängen und z. B. die Größe w... eine Druckabhängigkeit zeigen, was weder bei mir noch bei Rüttenauer der Fall ist."

Die Korrektionen sind für die Größe λ_p* (L_1), deren Messung Herr Rüttenauer vor allem beabsichtigt und durchgeführt hat, nicht „ebenso groß oder größer" (R. II, S. 595) wie λ_p selbst, sondern (vgl. F. V, S. 896 oben) betragen etwa 4 %; nur für λ_a und w betragen die Korrektionen 30 bis 50 %, kommen aber meines Erachtens korrigiert den wahren Werten näher als die von Herrn Rüchardt. — Herr Rüchardt (R. I, S. 387) schreibt von den von ihm korrigierten Messungsergebnissen von Herrn W. Wien: „Die Mittelwerte für niedrige und hohe Drucke bei den nicht korrigierten Werten unterscheiden sich um fast 100 %, während die Mittelwerte für die korrigierten Werte rund 0,14 bzw. 0,15, also fast gleich sind." In bezug auf die Messungen im hiesigen Institut wird gesagt (II, S. 595): „Im übrigen wird sich kein Experimentator auf eine Methode verlassen, welche Meßergebnisse liefert, an denen erst Korrekturen angebracht werden müssen, welche ebenso groß oder größer sind als das, was man messen will."

4. Nach den jetzt (R. II, S. 598) von Herrn Rüchardt gegebenen Werten für den Gesamtwasserstoffkanalstrahl ist für $p = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, Entladungsspannung $E = 16000$ Volt (Mittel), $L_1 = \mathbf{6{,}9}$, $L_2 = 47$, also $w = 0{,}147$; für $p = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, $E = 16600$ Volt, $L_1 = 6{,}5$, $L_2 = 42$, also $w = 0{,}155$. Früher hatte Herr Rüchardt für den sogenannten Gesamtwasserstoffkanalstrahl** (R. I. S. 388, 1923, Tab. IV) gefunden:

$$E = 13500, \quad w = 0{,}11;$$
$$E = 17500, \quad w = 0{,}122;$$

für den Wasserstoffatomstrahl in H_2 noch weniger (R. I, S. 401, Tabelle):

$$E = 17200, \quad w = 0{,}08;$$
$$E = 15400, \quad w = 0{,}09.$$

* Bezüglich der linearen Druckabhängigkeit der von Herrn Rüchardt gefundenen Werte für λ_p (R. II, S. 598 Anm.) ist zu bemerken, daß, wenn man die Werte Fig. 14 (R. I, S. 412) im selben Ordinaten-Abszissenmaßstab aufträgt, wie er von J. Kutschewski und mir und von A. Rüttenauer (F. IV, S. 279, Fig. 3) gewählt wurde, immer noch eine Kurve mit ähnlicher Krümmung sich ergibt, wie wir sie fanden.

** Der Gesamtwasserstoffkanalstrahl bestand bei einer im hiesigen Institut benutzten Anordnung nur aus etwa 10 % H-Atomen (ZS. f. Phys. **6**, 295, 1921). Wie das bei der Versuchsanordnung von Herrn Rüchardt sich verhielt, ist nicht bekannt.

Der neue Wert von Herrn Rüchardt für w ist also um rund 20 % (bzw. 40 %) höher, nähert sich dem von A. Rüttenauer gemessenen korrigierten Wert (F. IV, S. 896) für H in H_2 bei $E = 14000$; $w = 0{,}23$.

Für L_1 hatte Herr Rüchardt am Gesamtwasserstoffkanalstrahl in Wasserstoff (R. I, S. 389)

$$E = 21000, \quad p = 3{,}5\,\text{mm}, \quad L_1 = 4{,}5,$$
$$E = 11400, \quad p = 2{,}8\,\text{mm}, \quad L_1 = 4{,}4;$$

jetzt (R. II, S. 598) ist für einen mittleren Druck von $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ (2,1 und $4{,}7 \cdot 10^{-3}$) das Mittel von L_1 (6,5 und 6,9) = 6,7, also um rund **30** % höher. Das deutet meines Erachtens darauf, daß bei den jetzigen Versuchen von Herrn Rüchardt der Effekt der Metallwände der Kondensatoren kleiner war.

Es wurde von mir nicht bestritten, daß die Werte von Herrn Rüttenauer vor der jetzt durchgeführten Anwendung der Korrektionen zu groß waren. Aus den jetzigen Zahlen von Herrn Rüchardt ergibt sich aber, daß die Werte von Herrn Rüchardt entweder zu klein waren oder recht unsicher sind.

Daher scheint es wünschenswert, daß die Umladungsmessungen anderwärts, womöglich mit größeren Mitteln, wiederholt werden. Eine weitere Diskussion hierüber ist deshalb meines Erachtens zwecklos.

5. Was die von Herrn E. Rüchardt (II, S. 599) behauptete Unübersichtlichkeit der Versuche von R. Conrad über die Streuung von Kanalstrahlen anlangt, so besteht die Tatsache, daß in der von Herrn Rüchardt allein zitierten Abhandlung von G. P. Thomson Werte für die Streuung angegeben sind, die etwa zehnmal größer waren als die von Herrn Conrad ermittelten, daß Herr G. P. Thomson aber später Werte erhalten hat, die er selbst den Werten seiner ersten Arbeit vorzieht und die nur mehr um **30** % von denen von R. Conrad verschieden sind (G. P. Thomson, ZS. f. Phys. **46**, 103, 1927). Es sind also mit der nach Herrn Rüchardts Ansicht unübersichtlichen Anordnung von R. Conrad (1925) unstreitig bessere Werte gefunden worden, als in der später (1926) erschienenen, aber allein von Herrn Rüchardt im Handbuch erwähnten Arbeit von G. P. Thomson. Hier hat also die kritische Auswahl von Herrn Rüchardt weder zeitlich noch sachlich das Richtige getroffen.

Freiburg i. Br., Mathem.-Physikalisches Institut der Universität.

Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit des Herrn J. Koenigsberger.

Von **E. Rüchardt** in München.

(Eingegangen am 18. Juli 1928.)

Zu der Erwiderung des Herrn Koenigsberger auf meine Veröffentlichung über die Wirkung naher Metallwände auf die Umladungen der Kanalstrahlen seien mir folgende kurze Bemerkungen gestattet:

1. Als Kriterium dafür, daß bei den engsten von mir verwendeten Abständen der geerdeten Metallplatten zwischen den Meßkondensatoren der Strahl die Wände kräftig streifte, diente die beträchtliche Abschwächung der Strahlintensität (gemessen durch das Thermoelement) bei genügend kleinem Abstand der Platten, so daß eine starke ausblendende Wirkung vorhanden war. Es war trotzdem keinerlei Verkleinerung der freien Weglänge zu bemerken. Die Versuche sind deshalb, trotz der gegenteiligen Meinung des Herrn Koenigsberger, beweisend dafür, daß eine Fälschung meiner früheren Ergebnisse durch derartige Einflüsse nicht vorlag.

2. Daß die Absolutwerte meiner letzten Messungen mit den früheren bei niedrigem Gasdruck im Gesamtstrahl und ohne Vermeidung von Fettdämpfen nicht genau übereinstimmen, liegt einfach daran, daß unter diesen Umständen eine genaue Reproduzierung der Gasfüllung unmöglich ist. Für die vorliegende Frage ist das ohne Belang.

3. Auf die übrigen von Herrn Koenigsberger vorgebrachten Meinungsäußerungen und die zum Teil mißverständlichen, weil aus dem Zusammenhang gerissenen Zitate aus meinen früheren Arbeiten einzugehen, halte ich für überflüssig, da sich hierdurch zu der Klärung der strittigen Fragen keine neuen Gesichtspunkte bieten. Bei voller Wahrung meines bisherigen Standpunktes stimme ich nur darin mit Herrn Koenigsberger vollkommen überein, daß eine weitere Diskussion mir gänzlich zwecklos erscheint.

München, Physik. Institut der Universität, 18. Juli 1928.

Über Gleichgewichte in Systemen, welche flächenhaft verteilte Phasen enthalten, im Zusammenhang mit der Frage nach der spontanen Oberflächenvergrößerung von mikroskopischen Gebilden.

Von **N. v. Raschevsky**, Pittsburgh, Pa.

Mit 3 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juli 1928.)

Die sich unter Umständen an der Oberfläche von Lösungen ausbildenden Monomolekularschichten werden als selbständige Phasen behandelt. Es wird das Gleichgewicht in einem abgeschlossenen System, bestehend aus einer räumlich ausgedehnten Phase und einer zweidimensionalen Flächenphase untersucht, unter der Annahme, daß die beiden Phasen in chemischer Wechselwirkung stehen. Es ergibt sich, daß allgemein bei gegebenem Volumen des Systems die gesamte freie Energie F von dem Flächeninhalt der Oberfläche abhängt, so daß es unter Umständen einen bestimmten Flächeninhalt gibt, welcher dem Minimum von F, also dem stabilen Gleichgewicht entspricht. Für diesen Wert des Flächeninhaltes verschwindet der Kapillardruck, und daher kann ein freies flüssiges System auch nichtkugelförmige Gestalt annehmen. — Es werden die Veränderungnn des Systems untersucht, welche bei langsamen Veränderungen der Gesamtmassen der im System enthaltenen Komponenten eintreten. Es wird gezeigt, daß als Folge der oben erwähnten Resultate unter Umständen spontane Vergrößerungen der Oberfläche auftreten können, welche sich entweder in einer Streckung oder in einer Teilung des Systems äußern.

I.

Durch eine Reihe von Untersuchungen, welche noch bis auf Lord Rayleigh* zurückgehen, in letzter Zeit aber durch I. Langmuir**, W. D. Harkins***, N. K. Adam****, H. Devaux† A. Marcelin†† und R. Delaplace††† und auch andere befördert worden sind, ist die Existenz von „zweidimensionalen" Phasen (Oberflächenlösungen nach Marcelin) festgestellt worden. Die zwei letztgenannten Autoren haben die Gültigkeit der Gasgesetze für die zweidimensionale Schicht festgestellt, wobei gegenüber den gewöhnlichen Gasphasen nur derjenige Unterschied besteht, daß anstatt des Volumens V die Oberfläche S in die Formeln eintritt, und daß auch der Druck hier naturgemäß nicht auf die

---

* Phil. Mag. (5) **30**, 321, 1890; Scient. Pap. **3**, 383.

** Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848, 1917.

*** Ebenda, S. 354, 1917.

**** Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 336, 1921; **101**, 452 und 516, 1922; **103**, 676 und 687, 1923.

† Journ. de phys. **5**, 699, 1912.

†† Ann. d. phys. (10) **4**, 459, 1925.

††† Journ. de phys. (6) **9**, 111, 1928.

Flächeneinheit, sondern auf die Längeneinheit bezogen wird. Es gilt also die Relation:

$$p_S S = KT, \tag{1}$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet. Nach Angaben von Marcelin und Delaplace* ist allerdings die Konstante K von der Gaskonstante R verschieden; diese Tatsache wird aber von N. K. Adam und G. Jessop** bestritten.

Es sind auch Versuche gemacht worden, die Zustandsgleichung der zweidimensionalen Phasen im Sinne der van der Waalsschen Gleichung zu ergänzen***.

Diese zweidimensionalen Phasen entstehen gewöhnlich durch Adsorption von gelösten Stoffen, an der Oberfläche des Lösungsmittels oder auch durch Hinzugabe von vollständig unlösbaren Stoffen. Bisher wurde gewöhnlich mit wässerigen Lösungen von Fettsäuren oder Ölschichten auf Wasser gearbeitet, oder allgemeiner, es wurden solche Fälle untersucht, bei welchen die Oberflächenphasen mit der „Volumenphase" (Lösungsmittel) chemisch praktisch nicht reagieren.

Ist aber die Existenz von selbständigen Flächenphasen festgestellt, so muß mit Notwendigkeit auch auf die prinzipielle Möglichkeit solcher allgemeiner heterogener Gleichgewichte geschlossen werden, bei welchen die koexistierenden Volumen- und Flächenphase gemeinsame Komponenten haben, und daß zwischen ihnen reversible chemische Umwandlungen möglich sind, ganz wie in der gewöhnlichen Phasenlehre****.

Insbesondere werden solche Betrachtungen von Interesse, wenn die Abmessungen des ganzen zu betrachtenden Systems so klein sind, daß das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen groß ist, so daß die freie Energie der Flächenphase einen beträchtlichen Teil der gesamten freien Energie des Systems beträgt.

Wir denken uns zuerst solch ein System, bestehend aus einer Volumenphase, mit dem Volumen V, welches durch die Oberfläche vom Flächeninhalt S begrenzt ist. Diese Oberfläche sei der Sitz der Flächenphase. Physikalisch kann man sich solch ein System dadurch zustande gekommen denken, daß ein Tropfen von mehreren chemisch miteinander

---

* l. c.

** Proc. Roy. Soc. (A) **110**, 423, 1926.

*** A. Frumkin, ZS. f. phys. Chem. **116**, 466, 1925.

**** Ganz allgemein wurde diese Möglichkeit eigentlich schon von J. W. Gibbs, Scient. Pap. **1**, 219 u. 252 (Longmans, 1906), betrachtet, jedoch von einem hier angenommenen ganz verschiedenen Standpunkte aus.

reagierenden Stoffen in eine chemisch indifferente Flüssigkeit vom gleichem spezifischen Gewicht, mit welcher es sich nicht mischt, hineingebracht wird. Wegen der chemischen Indifferenz der umgebenden Flüssigkeit zu allen den Tropfen konstituierenden Stoffen stellt letzterer ein geschlossenes System dar.

Der Druck p und die Temperatur T seien konstant und vorgeschrieben.

Das System bestehe aus α Komponenten. Die Menge der i-ten Komponente in der Volumenphase, in Grammol, bezeichnen wir mit m_i; deren Menge in der Flächenphase bezeichnen wir durch n_i. F_V sei die freie Energie der Volumenphase. F_S diejenige der Flächenphase. In den Ausdruck für die letztere sind auch die Einflüsse der an der Oberfläche möglichen elektrischen Ladungen eingeschlossen.

Das System befindet sich im Gleichgewichtszustand für solch eine Komponentenverteilung zwischen den beiden Phasen, für welche die gesamte freie Energie $F = F_V + F_S$ ein Minimum ist. Es gilt also

$$\delta F = \sum \frac{\partial F_V}{\partial m_i} \delta m_i + \sum \frac{\partial F_S}{\partial n_i} \delta n_i = 0. \tag{2}$$

Woraus wegen der Konstanz der Größen:

$$m_i + n_i = M_i, \tag{3}$$

welche die Gesamtmasse der Komponente im System darstellen, in üblicher Weise das System von α Gleichungen folgt:

$$\frac{\partial F_V}{\partial m_i} = \frac{\partial F_S}{\partial n_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, \alpha). \tag{4}$$

Nun hängt F_V außer von den m_i $\left(\text{genauer von den } \frac{m_i}{\sum m_i}\right)$ noch von p und T ab, welche mittels der Zustandsgleichung auch V bestimmen (wegen scheinbarer Vernachlässigung des Kapillardruckes siehe weiter unten). Es ist also auch $F_V = F_V(T, p, n_i)$. F_S dagegen hängt von den n_i, T und dem „Oberflächendruck" p_S ab. Also läßt sich F_S mittels der Zustandsgleichung der Flächenphase durch die n_i, T und S ausdrücken. (3) und (4) geben nun insgesamt 2α Gleichungen, zwischen den $3\alpha + 3$ Größen: $n_1, n_2 \ldots n_\alpha, m_1, m_2, \ldots m_\alpha, T, p, S, M_1, \ldots M_\alpha$. Durch deren Auflösuug erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} m_i &= m_i(p, T, M_1, \ldots M_\alpha, S) \\ n_i &= n_i(p, T, M_1, \ldots M_\alpha, S) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Bei gegebenen p, T, und den M_i, kann also noch S frei gewählt werden. Ist aber auch S gegeben, so bestimmt sich mittels (5) aus p, T und den m_i auch V.

Durch Einsetzen von (5) in F_V und F_S wird aber F bei gegebenen p und T noch eine Funktion von S. Damit das Gleichgewicht eintritt, muß S denjenigen Wert haben, welcher dem kleinsten Werte von F entspricht. Zu den Gleichungen (3) und (4) tritt also noch:

$$\frac{dF}{dS} = \sum \frac{\partial F_V}{\partial m_i}\frac{\partial m_i}{\partial S} + \sum \frac{\partial F_S}{\partial n_i}\frac{\partial n_i}{\partial S} = 0 \tag{6}$$

hinzu, welche auch S durch M_i, p und T ausdrückt.

Nun können drei Fälle eintreten:

a) Entweder hat (6) eine reelle Wurzel in S, oder

b) (6) hat mehrere reelle Wurzeln, oder

c) (6) hat gar keine reelle Wurzeln.

Fall a). Hier kann folgendes vorkommen. Entweder gilt für die Wurzel S_0

$$a_1) \quad S_0 > \sqrt[3]{36\pi}\, V^{2/3} \tag{7}$$

oder

$$a_2) \quad S_0 \leqq \sqrt[3]{36\pi}\, V^{2/3} \tag{8}$$

a_1) Ist die Oberfläche des Systems einfach zusammenhängend, so kann im Falle (a_1) die Gestalt des Systems keine kugelförmige sein. Denn für eine Kugel gilt das Gleichgewichtszeichen in (8). Dies klingt zuerst paradox, weil ja wegen des Kapillardruckes die kugelförmige Gestalt die einzig mögliche mechanische Gleichgewichtskonfiguration für einen freien Tropfen ist.

Fig. 1.

Doch wird das Paradoxon dadurch gelöst, daß für $\frac{dF}{dS} = 0$ der Kapillardruck verschwindet. Dies sieht man sofort ein, wenn man die Ableitung der Formel für den Kapillardruck etwas näher verfolgt.

Es sei s ein Oberflächenelement (Fig. 1). Wird es um δv längs der Normale verschoben, so wird durch den Kapillardruck P die Arbeit $Ps\delta v$ geleistet, welche andererseits gleich $\frac{dF}{dS}\delta s$ ist. Also:

$$Ps\delta v = \frac{dF}{dS}\delta s. \tag{9}$$

Nun ist aber*

$$s = \varepsilon R_1 R_2 d\varphi_1 d\varphi_2, \tag{10}$$

wo R_1 und R_2 die Hauptkrümmungsradien sind. Also:

$$\delta s = \varepsilon (R_1 + R_2) \delta \nu d\varphi_1 d\varphi_2. \tag{11}$$

Durch Einsetzen von (10) und (11) in (9) erhält man:

$$P = \frac{dF}{dS}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{12}$$

Der Kapillardruck verschwindet also mit $\frac{dF}{dS}$. Dabei kann nicht nur F, sondern auch F_s allein genommen, wohl positiv sein.

Wird bei der Veränderung der Oberfläche die freie Energie des Volumens nicht geändert, so ist $\frac{dF}{dS} = \frac{dF_S}{dS}$. Wird dabei noch angenommen, daß die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit konstant ist, also:

$$F_S = \gamma S, \tag{13}$$

wo γ nichts anderes als die Oberflächenspannung im klassischen Sinne ist, so ist $\frac{dF}{dS} = \gamma$, und dies in (12) eingesetzt, liefert sofort den klassischen Ausdruck für den Kapillardruck.

Ist aber F_S keine lineare Funktion von S, so kann man von einer konstanten Oberflächenspannung nicht mehr reden. Man kann wohl auch hier eine Oberflächenspannung γ durch

$$F_S = \gamma S$$

definieren; es ist aber jetzt γ selbst eine Funktion von S. Und wenn nun durch Vergrößerung von S, γ sich so stark verkleinert, daß F_S auch kleiner wird, trotz größeren S, also $\frac{dF_S}{dS} < 0$ ist, so wird bei Vergrößerung der Oberfläche Arbeit geleistet, und diese Vergrößerung findet von selbst statt, bis dasjenige $S = S_0$ erreicht wird, für welches $\frac{dF_S}{dS} = 0$ ist.

Dasselbe gilt noch mehr für den Fall, daß durch die Veränderung der Oberfläche S nicht nur F_S, sondern wegen (5) auch F_V sich verändert.

Für ein gegebenes V und ein S, welches (7) genügt, ist allerdings die Form des Systems (Tropfens) nicht eindeutig festgestellt. Diese wird

* Vgl. A. Gyemant, Handb. d. Phys. VII, S. 354.

vielmehr noch von den verschiedenen Nebenumständen abhängen können. In welchem Sinne aber die Gestalt des Systems für den Fall (7) sich verändern wird, wenn zufällig $S \gtrless S_0$ ist, läßt sich allgemein einsehen.

Ist nämlich $S > S_0$, so ist dabei $\frac{dF}{dS} > 0$. Der Kapillardruck ist gemäß (12) positiv an Stellen positiver mittlerer Krümmung, und negativ an Stellen mit negativer Krümmung. Und die Folge davon ist, daß eine Tendenz zur Abrundung, zum Ausgleichen der Krümmungsunterschiede an verschiedenen Stellen der Oberfläche bestehen wird (Fig. 2a). Ist dagegen $S < S_0$, so ist $\frac{dF}{dS} < 0$. Wir haben jetzt einen „Kapillarzug" vor uns an allen Stellen, wo die mittlere Krümmung positiv ist, und einen Druck an Stellen negativer Krümmung. Etwaige Einschnürungen werden

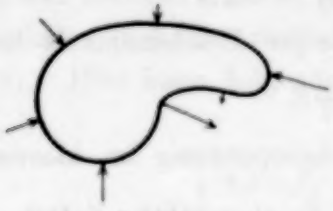


Fig. 2a.

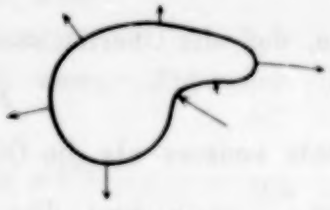


Fig. 2b.

sich also noch mehr auszuprägen bestreben. Die Kräfteverteilung ist schematisch in Fig. 2b dargestellt.

Im Gleichgewichtszustand aber ist $\frac{dF}{dS} = 0$, der Kapillardruck ist gleich Null. Und dies rechtfertigt die oben gemachte Behauptung, daß das Volumen V vollständig durch den äußeren Druck p und durch T bestimmt ist.

Wir bemerken, daß nichtkugelförmige flüssige mikroskopische Gebilde sehr häufig an Myelinformen vorkommen*.

Deren Erklärung durch das Vorhandensein einer festen Membran ist gemäß den obigen Ausführungen nicht in allen Fällen mit Notwendigkeit anzunehmen.

a_2) In diesem Falle ist die Gleichgewichtsgestalt des Systems notwendig eine Kugel. Gilt dabei das Gleichheitszeichen in (3), so ist der Kapillardruck wiederum Null. Gilt dagegen das Ungleichheitszeichen, so ist jetzt $S > S_0$, $\frac{dF}{dS} > 0$ und das System steht noch unter einem positiven Kapillardruck p_k.

* G. Quincke, Ann. d. Phys. (4) **15**, 5, 1904.

Jetzt können wir nicht mehr V als durch p und T allein bestimmt ansehen, sondern haben eine Relation von der Gestalt:

$$V = V(p + p_k, m_1 \dots m_\alpha, T). \tag{14}$$

Ferner gilt, indem wir den Radius

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \tag{15}$$

des Systems einführen:

$$p_k = \frac{2}{R}\left(\frac{dF}{dS}\right)_{S=4\pi R^2} \tag{16}$$

und

$$S = 4\pi R^2. \tag{17}$$

Dabei ist in (16) für $\partial F/\partial S$ derjenige Wert zu nehmen, welcher durch Einsetzen von (5) in F_V und F_S entsteht.

(14), (15), (16), (17) und (5) ergeben nun insgesamt $2\alpha + 4$ Beziehungen zwischen $3\alpha + 6$ Größen: $n_1, \dots n_\alpha$, $m_1, \dots m_\alpha$, $M_1, \dots M_\alpha$, V, S, R, p_k, p und T. Es lassen sich also die $2\alpha + 4$ Größen: $n_1, \dots n_\alpha$, $m_1, \dots m_\alpha$, V, S, R und p_k durch die α Größen M_i, ferner durch p und T ausdrücken, und die Angabe dieser Größen bestimmt vollständig das System.

Fall b). In diesem Falle sind mehrere Gleichgewichtszustände möglich, von welchen einige sicher labil sein werden; diejenigen nämlich, welche einem Maximum von F entsprechen. Es ist hier also zur Entscheidung der Frage noch die zweite Ableitung $\frac{d^2F}{dS^2}$ zu untersuchen. Der stabilste Zustand wird dem absoluten Minimum von F entsprechen. Es kann aber auch geschehen, daß das zugehörige $S_{\min}$ der Ungleichung (8) genügen wird, so daß das System kugelförmig wird.

Fall c). In diesem Falle ist:

$$c_1)\ \text{entweder}\ \frac{dF}{dS} > 0 \quad \text{oder} \quad c_2)\ \frac{dF}{dS} < 0.$$

Im Falle c_1) wird die Gestalt des Systems eine Kugel sein, da S dem kleinstmöglichen Werte zustrebt. Zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes sind die Überlegungen unter a_2 zu gebrauchen.

Im Falle c_2) strebt die Fläche sich stets zu vergrößern. Der Kapillardruck ist immer bei positiver mittlerer Krümmung negativ, und das System dispergiert spontan, bis es sich ganz auflöst. Es ist im Falle c_2) überhaupt nicht existenzfähig*.

* Vgl. N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **46**, 575, 1928.

Es sei bemerkt, daß schon die einfachsten Ansätze für F_V und F_S gewöhnlich bei strenger Durchführung zu Gleichungen führen, welche für S_0 mehrere Werte liefern, so daß der Fall b) keinesfalls als Ausnahmefall zu betrachten ist. Wir wählen das einfachste Beispiel, in welchem nur eine Komponente vorhanden ist. Es handelt sich etwa um eine Reaktion von der Art

$$3A = 2A + A, \tag{18}$$

also eine Art Dissoziation. Es bestehe die Volumenphase aus einer Lösung der $(2A)$ Moleküle im $(3A)$ und die Flächenphase aus einem „2-dimensionalen Gas" von A Molekeln.

Für F_V machen wir den üblichen Ansatz:

$$F_V = -m_0\left(\varphi_0 - RT\log\frac{m_0}{m_0+m_1}\right) - n_1\left(\varphi_1 - RT\log\frac{m_1}{m_0+m_1}\right), \tag{19}$$

wo m_0 die Menge der $(3A)$ Molekeln ist, und m_1 diejenige der $(2A)$. φ_0 und φ_1 sind Größen, welche nur von p und T abhängen.

Für F_S nehmen wir einen Ausdruck an, welcher analog demjenigen für die freie Energie eines idealen Gases gebaut ist, nur daß anstatt V jetzt S zu gebrauchen ist und anstatt der Gaskonstante R die Konstante K von (1) hineinkommt. Wir setzen also:

$$F_S = -n\left(\varphi_S + KT\log\frac{S}{n}\right). \tag{20}$$

Wir haben nun für eine Variation von m_0, m_1 und n:

$$\left.\begin{aligned}\delta F = &-\left(\varphi_0 - RT\log\frac{m_0}{m_0+m_1}\right)\delta m_0 \\ &-\left(\varphi_1 - RT\log\frac{m_1}{m_0+m_1}\right)\delta m_1 - (\varphi_S - KT\log S \\ &- KT\log n)\,\delta n = 0.\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Führen wir in üblicher Weise die ganzen Zahlen

$$\nu_0 : \nu_1 : \nu = \delta m_0 : \delta m_1 : \delta n \tag{22}$$

ein und beachten, daß hier zwei Wertsysteme der ν möglich sind, nämlich:

$$\left.\begin{aligned}\nu_0 &= -1; \quad \nu_1 = +1; \quad \nu = +1 \\ \nu_0 &= 0; \quad \nu_1 = -1; \quad \nu = +2\end{aligned}\right\}, \tag{23}$$

so ergibt (21) zwei Gleichungen, welche nach leichter Rechnung Gleichungen von der Gestalt ergeben

$$\frac{m_0}{m_1 n^a} = \frac{K_1}{S^a} \tag{24}$$

$\left(a = \frac{K}{R}\right)$

$$\frac{m_1}{(m_0 + m_1) n^{2a}} = \frac{K_2}{S^{2a}}, \tag{25}$$

wo K_1 und K_2 nur von p und T abhängen.

Zusammen mit der Gleichung:

$$3 m_0 + 2 m_1 + n = N, \tag{26}$$

welche die Gesamtmasse des Systems feststellt, ergeben sich drei Gleichungen für m_0, m_1 und n.

Löst man (24) nach n auf und setzt dies in (25) und (26) ein, so erhält man:

$$3 m_0 + 2 m_1 + \sqrt[a]{\frac{m_0}{m_1}} \frac{S}{\sqrt[a]{K_1}} = N \tag{27}$$

und

$$m_1^3 = \frac{K_2}{K_1^a} m_0^3 + m_0^2 m_1), \tag{28}$$

also kubische Gleichungen für m_0 und m_1. Es wird also allgemein für ein gegebenes S mehrere Wertsysteme von m_0, m_1, n geben, also auch $\frac{\partial m_0}{\partial S}$, $\frac{\partial m_1}{\partial S}$ und $\frac{\partial n}{\partial S}$ mehrwertig sein. Der entsprechende Ausdruck (6) wird also im allgemeinen mehrere Wurzeln haben. Allerdings ist zu bemerken, daß wenn wir die vereinfachende Annahme machen, daß $m_0 \gg m_1$, so daß anstatt $\frac{m_1}{m_0 + m_1}$ in (25) einfach $\frac{m_1}{m_0}$ gesetzt werden darf, die Ausrechnung ergibt, daß $\frac{dF}{dS}$ von S unabhängig ist, also

$$\frac{\partial F_S}{\partial S} = \text{Const.}$$

In diesem Falle wird also die Oberflächenspannung konstant sein, und es liegt der Fall c vor.

Dies alles dient lediglich zur Illustration. Bei Systemen aus mehreren Komponenten werden die Verhältnisse naturgemäß noch komplizierter.

Wir können ganz allgemein den Fall betrachten, daß das System aus a Volumphasen und b Flächenphasen besteht. Allerdings gibt es für b aus rein geometrischen Gründen eine obere und untere Grenze.

Wir haben dann die Gleichungen:

$$\frac{\partial F_V'}{\partial m_i'} = \frac{\partial F_V''}{\partial m_i''} = \cdots = \frac{\partial F_V^a}{\partial m_i^a} = \frac{\partial F_S'}{\partial n_i'} = \cdots = \frac{\partial F_S^b}{\partial n_i^b}, \tag{29}$$

also $\alpha(a + b - 1)$-Gleichungen.

Ferner die α Gleichungen:

$$m_i' + m_i'' + \cdots n_i' + n_i'' + \cdots = M_i \tag{30}$$

und die b Gleichungen:

$$\frac{dF_S^i}{dS_i} = 0. \tag{31}$$

Insgesamt also $\alpha a + \alpha b + b$ Gleichungen zur Bestimmung der $\alpha a + \alpha b + b$ Größen.

m_i^k; n_i^l; S_l; $(i = 1, 2 \ldots \alpha;\ k = 1, 2 \ldots a;\ l = 1, 2 \ldots b)$.

Diese werden durch p und T ausgedrückt.

Die Zustandsgleichungen liefern dann die entsprechenden a Volumina $V_1, V_2 \ldots V_a$.

II.

Wir bleiben aber bei dem Fall $a = b = 1$ und betrachten jetzt ein System, welches nicht vollständig abgeschlossen ist. Das heißt, wir nehmen an, daß das System mit der Umgebung chemisch zu reagieren vermag, und zwar so, daß in das System von außen her die Komponenten eingeführt werden (etwa durch Diffusion oder Flächenreaktionen), so daß die M_i allmählich wachsen. Ist aber die Zunahme der M_i sehr langsam, d. h. verlaufen die Reaktionen des Systems mit der Umgebung sehr langsam im Vergleich zu den Reaktionen im System, welche die Verteilung der Komponenten auf die zwei Phasen bestimmen, so können wir in jedem Augenblick mit großer Annäherung das System als abgeschlossen betrachten mit den jeweiligen Werten der M_i.

Diese jeweiligen Werte der M_i bestimmen nun auch das jeweilige Volumen V und die jeweilige Oberfläche S des Systems gemäß dem im vorhergehenden Abschnitt Gesagten.

Die Verfolgung der möglichen Abhängigkeiten der V und S von den M_i führt nun zu interessanten Resultaten.

Es sind hier folgende Möglichkeiten vorhanden.

1. Es gibt stets nur einen Gleichgewichtswert S_0 der Oberfläche, und es ist dabei jedes Wertsystem $M_1, M_2, \ldots M_\alpha$, also auch für jedes beliebiges V,

$$S_0 < \sqrt[3]{36\pi}\, V^{2/3}.$$

Nach dem oben Dargelegten wird das System stets kugelige Gestalt haben und, von der Wirknng der Schwere abgesehen, können die Abmessungen der Kugel beliebig groß wachsen.

2. Es gibt stets nur einen Wert S_0, es ist aber immer

$$S_0 > \sqrt[3]{36\,\pi}\, V^{2/3}.$$

Die Formänderungen des Systems mit der Zeit wird von der Form am Anfang bestimmt.

Wie sich die Form im bestimmten Moment, bei bestimmten V und S_0, bei weiterem Wachstum gestalten wird, ist durch folgendes bedingt.

Wächst das System nach allen Richtungen gleichförmig, so daß es stets sich selbst ähnlich zu bleiben strebt, so verändert sich S wie $V^{2/3}$. Andererseits aber ist durch die Gleichgewichtsbedingung S_0 als Funktion von V, $S_0 = f(V)$ gegeben. Ist nun für einen gewissen Zeitmoment t_1 $V = V_1$ und $S = S_0 = S_{01}$, so wird beim Wachstum gleichförmig nach allen Richtungen für den nächsten Moment $t_2 = t_1 + \Delta t$, $V = V_2$; $S = S_2$ sein, wobei

$$\frac{S_0}{S_2} = \frac{V_1^{2/3}}{V_2^{2/3}}.$$

Wächst nun die Funktion $S_0 = f(V)$ stärker als $V^{2/3}$, so wird für $t = t_2$ S_2 kleiner sein als das zugehörige $S_{02} = f(V_2)$. Es wird also $\frac{dF}{dS} < 0$ werden, und die Form des Systems wird sich dadurch strecken, daß an Stellen positiver mittlerer Krümmung ein Kapillarzug, an Stellen negativer mittlerer Krümmung ein Kapillardruck zustande kommen wird (vgl. Fig. 2a).

Wächst dagegen $S_0 = f(V)$ schwächer als $V^{2/3}$, so ist für $t = t_2$ S_2 größer als das entsprechende $S_{02} = f(V_2)$. Die Gestalt des Systems strebt sich abzurunden, da jetzt der in Fig. 2b dargestellte Fall vorliegt.

Da nun $S_0 = f(V)$ allgemein bald stärker, bald schwächer als $V^{2/3}$ ansteigen wird, kann auch das System beim Anwachsen sich bald strecken, bald zusammenziehen und die absonderlichsten Formen annehmen*.

3. Es gibt nur einen Wert S_0, und die Funktion

$$S_0 = f(V)$$

ist so beschaffen, daß unter einem gewissen $V = V_0$

$$S_0 < \sqrt[3]{36\,\pi}\, V^{2/3}$$

ist, für $V > V_0$ dagegen

$$S_0 > \sqrt[3]{36\,\pi}\, V^{2/3}$$

wird.

* Vgl. das Verhalten der Myelinformen.

Das System wächst dann in Gestalt einer Kugel bis an $V = V_0$ heran und fängt an, sich von da zu strecken. Wächst dabei von V_0 an $S_0 = f(V)$ immer stärker als $V^{2/3}$, so wird nach dem unter 2. Gesagten stets ein Bestreben bestehen, daß sich zufällig entstandene Stellen mit kleinerer Krümmung „hineindrücken", so daß allmählich das System sich in zwei abschnüren wird. Der Sachverhalt ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Ähnliche elementare Betrachtungen zeigen, daß dabei eine Tendenz zur Teilung in zwei gleiche Volumina vorhanden ist. Übrigens können sich unter Umständen auch etwa toroidale Figuren ausbilden.

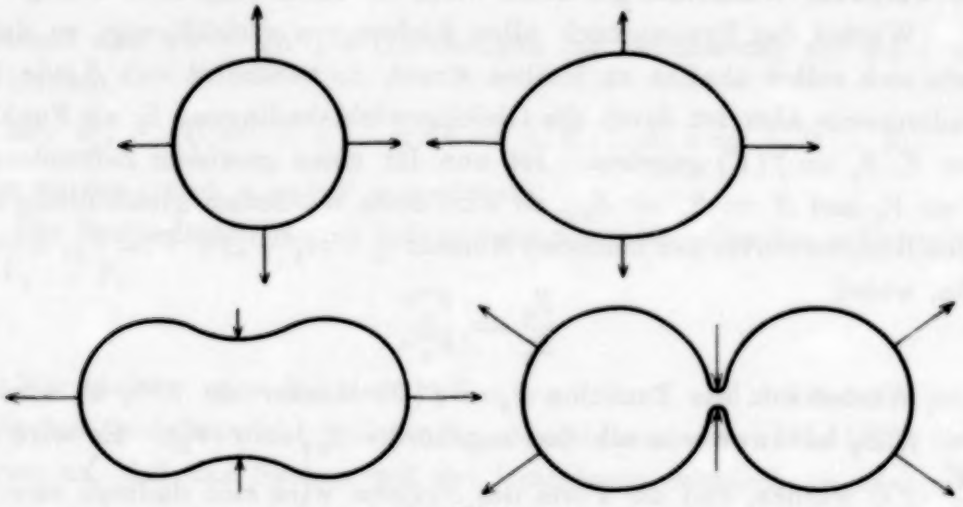


Fig. 3.

Es kann aber unter Umständen auch eine schnelle Zweiteilung des Systems eintreten. Es ist nämlich bekannt, daß einige Flüssigkeiten, namentlich Sole, eine gewisse „Elastizität" aufweisen*.

Besteht das System aus solch einer Flüssigkeit, so kann es auch oberhalb V_0 die Kugelgestalt erhalten. Denn obwohl eine zufällige Abplattung der Kugel, wegen des negativen Kapillardruckes, sich weiterhin zu vergrößern sucht, widerstrebt dem die „Elastizität" des Systems. Nach allem Gesagten ist bei gegebener Abweichung von der Kugelgestalt das Bestreben, diese Deformation weiter zu vergrößern, um so stärker, je größer der absolute Betrag dF/dS ist. Hat nun das System nur bis wenig oberhalb V_0 die Kugelgestalt behalten, so ist S nur ein wenig kleiner als das entsprechende S_0, und dF/dS wird auch klein sein. Die bei einer kleinen Deformation auftretenden Kapillarkräfte werden nicht

* H. Freundlich und W. Seifritz, ZS. f. phys. Chem. **104**, 233, 1923; derselbe und E. Schalek, ebenda **108**, 153, 1924; A. Szegwari, ebenda **108**, 175, 1924.

imstande sein, die elastischen Gegenkräfte zu überwinden, und die Kugelgestalt wird wieder hergestellt. Bei wachsendem Kugelradius entfernt sich S immer mehr von S_0, $\left|\frac{dF}{dS}\right|$ wächst, bis es endlich groß genug wird, um die „Elastizitätsgrenze" des Systems zu überwinden und ein Fließen hervorzurufen. Dann aber geht die Einschnürung auf einmal um einen endlichen Betrag vor sich und kann unter Umständen zu einer vollständigen Teilung führen.

4. Sind mehrere S_0 vorhanden, so können die Verhältnisse noch komplizierter werden. Da die M_i als Parameter in Gleichung (6) eingehen, so ist es möglich, daß bis zu einer gewissen Größe des Systems (6) nur eine Wurzel hat, von da an aber mehrere. Beim Vorhandensein von z. B. zwei Wurzeln S_0' und S_0'' kann es geschehen, daß bis zu einem gewissen V_0 $F(S_0'') > F(S_0')$ ist, von V_0 an aber $F(S_0'') < F(S_0')$ wird. Man sieht ein, daß dies alles zu spontanen, stoßartigen Vergrößerungen der Oberfläche des Systems beim Erreichen einer gewissen Größe führen kann, welche Vergrößerung entweder in einer Streckung oder gar in einer Zweiteilung des Systems resultiert.

Zusatz bei der Korrektur. Es seien noch folgende prinzipielle Bemerkungen gemacht:

1. Bei einem System, bestehend aus einer Komponente, ist die Konstitution vollständig durch die Gesamtmasse bestimmt. Teilt sich im Laufe der Zeit das System in zwei gleiche, so haben die beiden Teilsysteme dieselbe Oberfläche, wie das ursprüngliche System zu der Zeit, als es die nämliche Masse, wie die Teilsysteme besaßen, hatte. Es tritt also ein gewisses Element von Periodizität auf, wenn auch nur hinsichtlich der Konstitution, nicht aber der Konfiguration des Systems. Bei Systemen aus mehreren Komponenten, deren Massen unabhängig wachsen, ist dies allgemein nicht der Fall*.

2. Eine Flächenphase ist nicht nur als Grenzphase zwischen zwei verschiedenen Volumphasen möglich, sondern auch als Grenze zwischen Teilen derselben Volumphase (Beispiel: Schaum). In dieser Weise kann sich die Volumphase in mehrere abgeschlossene Bezirke durch die Flächenphase teilen. Die einzelnen Teile bleiben jedoch zusammenhängend, fallen nicht auseinander (Schaumstruktur als ganzes).

Juli 1928. Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., East Pittsburgh, Pa.

* Vgl. N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **48**, 527, 1928.

Notiz zur Frage nach der Berechnung der Aberration und der Parallaxe in Einsteins, de Sitters und Friedmanns Welten in der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von V. Fréederickszund A. Schechter in Leningrad.

(Eingegangen am 14. August 1928.)

Es wird gezeigt, daß mit Hilfe eines in der ganzen Welt eigentlichen Koordinatensystems, in welchem die Erde und die unendlich fernen Sterne ruhen bzw. die Erde ruht und die Sterne sich in einer translatorischen Kreisbewegung befinden, sich die Aberration und die Parallaxe durch eine Koordinatentransformation im Sinne der allgemeinen Relativitätstheorie einfach berechnen lassen. Die Rechnungen sind für Einsteins, de Sitters und Friedmanns Maßbestimmungen durchgeführt. In erster Näherung stimmen die Ergebnisse der Rechnungen mit der üblichen Betrachtungsweise überein.

Vom Standpunkt der allgemeinen Relativitätstheorie (A. R. T.) aus muß es für jedes System von zwei bewegten Körpern gleichgültig sein, welchen von den beiden Körpern man als den bewegten und welchen als den ruhenden auffaßt. Hieraus folgt aber nicht, daß alle auf diesen Körpern auftretenden Erscheinungen nur von ihrer relativen Geschwindigkeit abhängen —, sie hängen vielmehr auch von ihrer Geschwindigkeit relativ zu allen in der Welt vorhandenen Massen, d. h. auch relativ zu den Fixsternen (dem Inertialsystem) ab.

Bleibt man streng auf dem Boden der A. R. T., so muß man bei ruhender Erde die Aberration und die Parallaxe der Fixsterne als eine Ablenkung des Lichtstrahls im Gravitationsfeld der sich drehenden Sterne erhalten*. In solch einem System erhält man auch die Coriolis- bzw. Zentrifugalkräfte als eine Folge der Bewegung der Fixsterne.

Durch die Substitution

$$\left.\begin{aligned} \bar{r} &= r \\ \bar{\vartheta} &= \vartheta \\ \bar{\varphi} &= \varphi - \omega t \\ \bar{t} &= t, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo ω die konstante Winkelgeschwindigkeit des Fixsternhimmels ist, kommt man vom Inertialsystem (in welchem die Sterne ruhen und die Erde sich dreht) zu einem rotierenden Koordinatensystem, in welchem die Erde ruht, mit der Maßbestimmung

$$ds^2 = c^2 dt^2 - dr^2 - r^2 d\theta^2 - r^2 \sin^2\theta\,(d\varphi^2 + \omega^2 dt^2 + 2\omega\, d\varphi\, dt). \tag{2}$$

* H. Thirring, Naturwiss. **17**, 445, 1925.

Dieses Koordinatensystem ist nur im Weltbereich, wo

$$g_{44} > 0 \quad \text{oder} \quad c^2 > \omega^2 r^2$$

sind, „eigentlich“ *.

Aus den Differentialgleichungen der geodätischen Linien kann man hieraus den richtigen Ausdruck für die Zentrifugal- und Corioliskräfte ableiten, doch gilt er nicht für den ganzen Raum, sondern nur für dieses begrenzte Gebiet.

Es ist jedoch möglich, durch eine Koordinatentransformation zu einem System zu gelangen, welches im ganzen Raume eigentlich ist und das Auftreten der Coriolis- und Zentrifugalkräfte vom kinematischen Standpunkt aus erklärt.

Diese Koordinatentransformation lautet:

$$\left.\begin{aligned} \bar{r} &= r, \\ \bar{\vartheta} &= \vartheta, \\ \bar{\varphi} &= \varphi - \omega t, \\ \bar{t} &= t, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo ω eine Funktion des Abstandes r ist, die zuerst konstant ist und dann abnehmend wird und den Bedingungen

$$\omega = \text{Const} \quad \text{bei} \quad 0 < r \sin\vartheta < R \quad \text{und} \quad \omega^2 R^2 < c^2$$

und

$$\omega^2 r^2 < c^2 \quad \text{bei} \quad r \sin\vartheta < R$$

genügt.

Diese Substitution liefert folgende Maßbestimmung:

$$\begin{aligned} d\bar{s}^2 = {} & c^2 d\bar{t}^2 - d\bar{r}^2 - \bar{r}^2 d\bar{\vartheta}^2 - \bar{r}^2 \sin^2\bar{\vartheta}\,(d\bar{\varphi} + \omega\, d\bar{t} \\ & + \bar{t}\,\omega' \sin\bar{\vartheta}\, d\bar{r} + \bar{t}\,\omega' \cos\bar{\vartheta}\,\bar{r}\, d\bar{\vartheta})^2, \end{aligned} \tag{4}$$

und es gilt für den ganzen Raum:

$$g_{44} > 0$$

$$\begin{vmatrix} g_{11} g_{12} \\ g_{12} g_{22} \end{vmatrix} > 0 \qquad \begin{vmatrix} g_{11} g_{12} g_{13} \\ g_{21} g_{22} g_{23} \\ g_{31} g_{32} g_{33} \end{vmatrix} < 0 \qquad \begin{vmatrix} g_{11} g_{12} g_{13} g_{14} \\ g_{21} g_{22} g_{23} g_{24} \\ g_{31} g_{32} g_{33} g_{34} \\ g_{41} g_{42} g_{43} g_{44} \end{vmatrix} > 0,$$

d. h. dieses Koordinatensystem ist im ganzen Raum eigentlich.

In diesem System ruht die Erde und die unendlich fernen Fixsterne, dazwischen aber befinden sich bewegte Massen.

Es ist klar, daß in diesem System im Gebiet $0 < r < R$ die gewöhnlichen Coriolis- und Zentrifugalkräfte existieren. Andererseits kann man auch zeigen, daß auch die optischen Erscheinungen, wie die Aberration und Parallaxe der Fixsterne und die tägliche Drehung des Sternen-

* D. Hilbert, Grundlagen der Physik. Göttinger Nachr. 1916.

himmels in ihrer gewöhnlichen Form aus den Differentialgleichungen der geodätischen Linien entspringen.

Dies gilt nicht nur für die pseudo-euklidische Welt, sondern auch für stationäre und nicht stationäre Welten mit anderen Maßbestimmungen.

Hier werden folgende Maßbestimmungen untersucht:

1. Einsteins Zylinderwelt mit konstanter positiver Krümmung,
2. de Sitters Kugelwelt mit konstanter positiver Krümmung,
3. die nicht stationäre Welt Friedmanns mit variabler Krümmung.

Wir bedienen uns in allen drei Fällen derselben Untersuchungsmethode: die ersten Integrale der geodätischen Linien liefern ein System von Differentialgleichungen, dessen Lösungen uns ermöglichen, die Richtung des vom Fixstern ausgesandten und die Erde erreichenden Lichtstrahls zu ermitteln.

I. Einsteins Maßbestimmung in Polarkoordinaten im Inertialsystem lautet:

$$ds^2 = -dr^2 - R^2 \sin^2 \frac{r}{R} d\theta^2 - R^2 \sin^2 \frac{r}{R} \sin^2 \theta \, d\varphi^2 + dt^2. \quad (5)$$

Die Differentialgleichungen der geodätischen Linien im Inertialsystem sind:

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{dr}{dq}\right)^2 + R^2 \sin^2 \frac{r}{R} \left(\frac{d\theta}{dq}\right)^2 + R^2 \sin^2 \frac{r}{R} \sin^2 \theta \left(\frac{d\varphi}{dq}\right)^2 - \left(\frac{dt}{dq}\right)^2 = 0, \\ &R^2 \sin^2 \frac{r}{R} \sin^2 \theta \frac{d\varphi}{dq} = B, \\ &\frac{dt}{dq} = C. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Es seien r^0, φ^0, $\theta^0 = \frac{\pi}{2}$ die Koordinaten im Inertialsystem des Punktes auf dem Äquator der Erde, welchen im Moment t^0 der Lichtstrahl erreicht, der im Moment $t = t^*$ den Stern mit den Koordinaten r^*, φ^*, θ^* verlassen hat.

Wir wollen jetzt den Winkel γ^0 zwischen dem Radiusvektor durch den Erdpunkt r^0, φ^0, $\theta^0 = \frac{\pi}{2}$ und der Tangente zur geodätischen Nullinie in diesem Punkte berechnen. Bekanntlich ist der Cosinus eines Winkels zwischen zwei Richtungen, welche durch δx^i und dx^i bestimmt sind,

$$\cos \gamma = \frac{g_{ik} \, dx^i \, \delta x^i}{\sqrt{g_{ik} \, dx^i \, dx^k} \, \sqrt{g_{ik} \, \delta x^i \, \delta x^k}}. \quad (7)$$

Um den Winkel γ^0 zu finden, müssen wir die Werte der G_{ik} aus (5) entnehmen.

Hieraus ist leicht zu sehen, daß die Berechnung des Winkels γ^0 sich auf die Berechnung der Werte der Differentiale $\frac{d\varphi}{dr}$, $\frac{d\theta}{dr}$ [aus dem System (6)] im Punkte r^0, φ^0, $\theta^0 = \frac{\pi}{2}$ zurückführen läßt. Schließlich finden wir für den Winkel γ^0 im Inertialsystem in erster Näherung in bezug auf $\frac{r^0}{R}$ folgenden Wert:

$$\gamma^0 = \arccos\left(\sin\theta^* \cos(\varphi^* - \varphi^0)\right) + \frac{r^0}{R}\sqrt{1 - \sin^2\theta^* \cos^2(\varphi^* - \varphi^0)}\ \operatorname{cotg}\frac{r^*}{R} = \gamma^{0\prime} + P \cdot \sin\gamma^{0\prime}; \quad (8)$$

wo

$$\gamma^{0\prime} = \arccos\left(\sin\theta^* \cos(\varphi^* - \varphi^0)\right),$$
$$P = \frac{r^0}{R}\operatorname{cotg}\frac{r^*}{R}$$

ist.

Wir nehmen jetzt die Koordinatentransformation (3) vor:

$$\underline{r} = r,$$
$$\underline{\varphi} = \varphi - \omega t,$$
$$\underline{\theta} = \theta,$$
$$\underline{t} = t,$$

wo $\omega = \omega(\underline{r}\sin\underline{\theta})$ ist.

Im neuen Koordinatensystem haben wir bei $dt = 0$ folgende Maßbestimmung:

$$d\underline{s}^2 = d\underline{t}^2 + R^2 \sin^2\frac{\underline{r}}{R}\, d\underline{\theta}^2 + R^2 \sin^2\frac{\underline{r}}{R}\sin^2\underline{\theta}\cdot\left(d\underline{\varphi} + \frac{\partial\omega}{\partial\underline{r}}\, d\underline{r} + \frac{\partial\omega}{\partial\underline{\theta}}\, d\underline{\theta}\right)^2. \quad (9)$$

Hieraus finden wir [siehe (7)] für den Winkel γ^0 zwischen dem Lichtstrahl und dem Radiusvektor, der zu dem Punkte $\underline{r}^0$, $\underline{\varphi}^0$, $\underline{\theta}^0 = \frac{\pi}{2}$ führt, im rotierenden Koordinatensystem folgenden Wert:

$$\operatorname{tg}\underline{\gamma}^0 = R\sin\frac{r^0}{R}\sqrt{\left(\frac{d\theta}{dr}\right)_0^2 + \sin^2\theta^0\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_0^2}$$
$$\simeq \underline{r}^0\sqrt{\left(\frac{d\underline{\theta}}{d\underline{r}}\right)_0^2 + \sin^2\underline{\theta}^0\left(\frac{d\underline{\varphi}}{d\underline{r}}\right)_0^2}; \quad (10)$$

und in erster Näherung haben wir in bezug auf $\beta = r^0\omega^0$, wo β das Verhältnis der Erdgeschwindigkeit (wenn es sich um die Drehung der Erde um die Sonne handelt) oder der Geschwindigkeit eines Punktes auf

dem Erdäquator (wenn es um die Drehung der Erde um ihre Achse geht) zur Lichtgeschwindigkeit ist:

$$\operatorname{tg}^2 \underline{\gamma}^0 = \operatorname{tg}^2 \gamma^0 - 2 r^0 \beta \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^0 \left(\frac{dt}{dr}\right)^0$$

$$= r^{0\,2}\left[\left(\frac{d\theta}{dr}\right)_0^2 + \sin^2\theta^0 \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_0^2\right] - 2 r^0 \beta \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^0 \left(\frac{dt}{dr}\right)^0 \qquad (11)$$

und

$$\underline{\gamma}^0 = \gamma^0 - \beta \cdot \frac{\sin^2\theta^* \sin(\varphi^* - \varphi^0)\cos(\varphi^* - \varphi^0)}{\sqrt{\sin^2\theta^* \sin^2(\varphi^* - \varphi^0) + \cos^2\theta^*}}. \qquad (12)$$

Eine leichte Rechnung zeigt, daß sich bei solchem der Ausdruck für den Stundenwinkel des Sternes folgenderweise gestaltet:

$$\underline{\tilde{\varphi}} - \underline{\varphi}^0 = \varphi^* - \varphi^0 - \frac{1}{\sin\theta^*}\beta\cos(\varphi^* - \varphi^0) + \frac{1}{\sin\theta^*} P . \sin(\varphi^* - \varphi^0), \qquad (13)$$

wo $\underline{\tilde{\varphi}}$ die scheinbare Länge des Sternes im rotierenden System und

$$\beta = r^0 \omega^0,$$

$$P = \frac{r^0}{R} \operatorname{cotg} \frac{r^*}{R}$$

ist.

Die Differenz zwischen der scheinbaren Breite (vom Pol aus gerechnet) des Sternes im rotierenden System, $\underline{\tilde{\theta}}$, und θ^* ist

$$\underline{\tilde{\theta}} - \theta^* = -\beta . \cos\theta^* \sin(\varphi^* - \varphi^0) + P . \cos\theta^* \cos(\varphi^* - \varphi^0). \qquad (14)$$

Nimmt man jetzt die scheinbare Lage des Sternes im Inertialsystem als Mittelpunkt, so bekommt man für die Koordinaten der verschiedenen scheinbaren Lagen des Sternes im rotierenden System folgende Werte:

$$x = \sin\theta^* . (\underline{\tilde{\varphi}} - \underline{\varphi}^0) = \beta . \cos(\varphi^* - \varphi^0) + P . \sin(\varphi^* - \varphi^0),$$

$$y = \underline{\tilde{\theta}} - \theta^* = -\beta . \cos\theta^* \sin(\varphi^* - \varphi^0) + P . \cos\theta^* \cos(\varphi^* - \varphi^0), \qquad (15)$$

wo $\underline{\tilde{\varphi}}$ und $\underline{\tilde{\theta}}$ die scheinbare Länge und Breite (oder wenn es sich um Drehung der Erde um ihre Achse handelt, die Rektaszension und die Deklination) des Sternes im rotierenden System sind.

Wenn die Aberration gleich Null ist ($\beta = 0$), liegen die Punkte x, y auf einer Ellipse mit den Achsen P und $P\cos\theta^*$.

Wenn die Parallaxe gleich Null ist ($P = 0$), liegen die Punkte x, y ebenfalls auf einer Ellipse mit den Achsen β und $\beta . \cos\theta^*$, was völlig mit der gewöhnlichen astronomischen Betrachtungsweise übereinstimmt.

Bemerkung. Man kann der Frage über die Aberration auch eine andere Form geben. Betrachten wir die Erde als einen um die Sonne rotierenden Punkt. In bezug auf diesen Punkt dreht sich der Fixsternhimmel nicht, sondern er ist in einer translatorischen Kreisbewegung begriffen, deren Periode der Umlaufzeit der Erde um die Sonne gleich ist

und deren Amplitude der Durchmesser der Erdbahn ist. Man kann zeigen, daß auch bei dieser Bewegung die astronomische Aberration und die Parallaxe in derselben Form auftreten wie bei der Rotation des Fixsternhimmels†.

Anstatt der Koordinatentransformation (3) machen wir die Transformation

$$x_i = \xi_i + x_i, \qquad i = 1, 2, 3, \tag{16}$$

wo

$$\xi_i = a_i \cos(\nu t + \varepsilon_i)$$

ist. Der Einfachheit halber setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= a \cos \nu t, \\ \xi_2 &= a \sin \nu t, \\ \xi_3 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Dann ist

$$\frac{\nu a}{2\pi} = \frac{a}{T} = \beta,$$

d. h. dem Verhältnis der Erdgeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit, wenn es sich um die Drehung der Erde um die Sonne handelt, oder dem Verhältnis der Geschwindigkeit irgend eines Punktes auf dem Erdäquator zur Lichtgeschwindigkeit, wenn man die tägliche Drehung der Erde um ihre Achse ins Auge faßt.

Es seien im neuen Koordinatensystem

$$\underline{r}^0 = 0, \quad \underline{\theta}^0 = \frac{\Pi}{2}, \quad \underline{\varphi} = \underline{\varphi}^0$$

die Polarkoordinaten des Erdpunktes, welchen der Lichtstrahl, der den Stern mit den Koordinaten

$$\underline{r}^*, \ \underline{\theta}^*, \ \underline{\varphi}^*$$

verläßt, erreicht.

Die Richtung der geodätischen Linie sei durch die Differentiale $d\underline{\theta}^0$, $d\underline{r}^0$, $d\underline{\varphi}^0$ bestimmt.

Zur Berechnung des Winkels $\underline{\gamma}^0$ zwischen der geodätischen Linie und dem Radiusvektor durch den entsprechenden Erdpunkt bedienen wir uns wieder der Formel (10):

$$\operatorname{tg} \underline{\gamma}^0 = \underline{r}^0 \sqrt{\left(\frac{d\underline{\theta}}{d\underline{r}}\right)_0^2 + \sin^2 \underline{\theta}^0 \left(\frac{d\underline{\varphi}}{d\underline{r}}\right)_0^2}.$$

Durch einen Grenzübergang finden wir bei $\lim \underline{r} = 0$ und $\underline{\theta} = \frac{\pi}{2}$, oder $r = a$, $\varphi = \pi + \omega t$, $\theta = \frac{\pi}{2}$

$$\lim \frac{\underline{r}^{0\,2} \sin^2 \underline{\theta}\, d\underline{\varphi}^0}{\underline{r}^0 d\underline{r}^0} = a \frac{d\varphi^0}{dr^0} - \beta \frac{dt^0}{dr^0}$$

† Den Hinweis auf diese Problemstellung haben wir in einer Unterhaltung mit Herren O. D. Chwolson und V. R. Bursian erhalten.

und $$\lim \frac{r^0 d\theta^0}{dr^0} = a \frac{d\theta^0}{dr^0}.$$

Hieraus folgt:

$$\operatorname{tg}^2 \gamma^0 = a^2\left[\left(\frac{d\theta}{dr}\right)^{02} + \left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^{02}\right] - 2\,a\beta\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)^{0}\left(\frac{dt}{dr}\right)^{0},$$

was völlig mit der Formel (11) zusammenfällt.

Es ist leicht zu ersehen, daß auch die scheinbare Länge und Breite des Sternes sich in diesem Falle ganz analog wie im Falle der Koordinatentransformation (3) ausdrücken.

Daraus folgt, daß wir für die Berechnung der scheinbaren Lagen des Sternes ganz dieselben Formeln bekommen und daß die Aberrations- und Parallaxenerscheinungen bei diesem Koordinatensystem auch in der gewöhnlichen Form auftreten.

II. de Sitters Maßbestimmung in Polarkoordinaten im Inertialsystem ist

$$ds^2 = -dr^2 - R^2 \sin^2\frac{r}{R}\,d\theta^2 - R^2 \sin^2\frac{r}{R}\sin^2\theta\,d\varphi^2 + \cos^2\frac{r}{R}\,dt^2. \quad (18)$$

Sie liefert folgende Differentialgleichungen der geodätischen Linien:

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{dr}{dq}\right)^2 + R^2\sin^2\frac{r}{R}\left(\frac{d\theta}{dq}\right)^2 + R^2\sin^2\frac{r}{R}\sin^2\theta\left(\frac{d\varphi}{dq}\right)^2 \\ &\qquad - \cos^2\frac{r}{R}\left(\frac{dt}{dq}\right)^2 = 0, \\ &R^2\sin^2\frac{r}{R}\sin^2\theta\frac{d\varphi}{dq} = B, \\ &\cos^2\frac{r}{R}\frac{dt}{dq} = 1. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Ganz analog wie im Falle I kommen wir zum Ausdruck für den Winkel γ^0:

$$\gamma^0 = \gamma^0 - \beta\frac{\sin\theta^*\sin(\varphi^* - \varphi^0)\cos(\varphi^* - \varphi^0)}{\sqrt{\sin^2\theta^*\sin^2(\varphi^* - \varphi^0) + \cos^2\theta^*}},$$

für den Stundenwinkel:

$$\bar{\varphi} - \varphi^0 = \varphi^* - \varphi^0 - \frac{1}{\sin\theta^*}\beta\cos(\varphi^* - \varphi^0) + \frac{1}{\sin\theta^*}P.\sin(\varphi^* - \varphi^0)$$

und für die Differenz:

$$\bar{\theta} - \theta^* = -\beta\cos\theta^*\sin(\varphi^* - \varphi^0) + P\cos\theta^*\cos(\varphi^* - \varphi^0).$$

Die Parallaxe P_s ist hier

$$P_s = \frac{r^0}{R\sin\frac{r^*}{R}}.$$

Die Bahnen der Sterne bei der Aberration- und Parallaxebewegung sind ganz analog denen in Einsteins Welt.

Mit diesen zwei Weltarten sind bekanntlich alle möglichen stationären Weltarten erschöpft*.

III. In der nicht stationären Welt Friedmanns kann man bei $\theta = \frac{\pi}{2}$ der Maßbestimmung folgende Gestalt geben:

$$ds^2 = -R^2 (dr^2 + \sin^2 r\, d\varphi^2) + dt^2,$$

wo R eine Funktion von t ist.

Die Differentialgleichungen der geodätischen Linien lauten:

$$\left.\begin{aligned} R^2\left[\left(\frac{dr}{dq}\right)^2 + \sin^2 r\left(\frac{d\varphi}{dq}\right)^2\right] - \left(\frac{dt}{dq}\right)^2 &= 0, \\ R^2 \sin^2 r \frac{d\varphi}{dq} &= B, \\ R\frac{dR}{dt}\left[\left(\frac{dr}{dq}\right)^2 + \sin^2 r\left(\frac{d\varphi}{dq}\right)^2\right] + \frac{d^2t}{dq^2} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

Hieraus folgt $\frac{dt}{dq} = \frac{1}{R}$.

Setzt man $\bar{r} = rR$, so erhält man leicht, da $d\bar{r} = R\,dr + r\,dR$ ist,

$$\operatorname{tg}\gamma^0 = \sin\frac{\bar{r}}{R}\frac{d\varphi}{dr} = \frac{B}{\sin\frac{\bar{r}}{R}\left(\sqrt{1 - \frac{B^2}{\sin^2\frac{\bar{r}}{R}}} + \frac{\bar{r}^0}{R^2}\frac{dR}{dt}\right)}.$$

Der Term, welcher $R' = \frac{dR}{dt}$ enthält, ist sehr klein im Vergleich zum ersten. Vernachlässigt man ihn, so gestaltet sich der Ausdruck für $\operatorname{tg}\gamma^0$ und folglich auch für die Aberration und die Parallaxe ganz analog dem für stationäre Welten.

Zusammenfassend können wir sagen:

Wie in den stationären Welten Einsteins und de Sitters, so kommt man auch in der nicht stationären Welt Friedmanns, wenn man streng auf dem Boden der allgemeinen Relativitätstheorie bleibt, zu den Formeln für die astronomische Aberration und Parallaxe, die mit den üblichen astronomischen Betrachtungen völlig übereinstimmen. Die Koordinaten der scheinbaren Lagen des Sternes lauten (wenn wir zu den Koordinaten im rotierenden System übergehen):

$$x = \beta \cdot \cos(\varphi^* - \varphi^0 + \omega^0 t^0) + P \cdot \sin(\varphi^* - \varphi^0 + \omega^0 t^0),$$
$$J = -\beta \cdot \cos\theta^* \sin(\varphi^* - \varphi^0 + \omega^0 t^0) + P \cdot \cos\theta^* \cdot \cos(\varphi^* - \varphi^0 + \omega^0 t^0).$$

* A. Friedmann, ZS. f. Phys. **10**, 377, 1922.

Der Stundenwinkel ist:

$$\tilde{\varphi} - \underline{\varphi}^0 = \underline{\varphi}^* - \underline{\varphi}^0 + \omega^0 t^0 - \frac{1}{\sin \vartheta^*} \beta \cos (\underline{\varphi}^* - \underline{\varphi}^0 + \omega^0 t^0)$$
$$+ \frac{1}{\sin \vartheta^*} P . \sin (\underline{\varphi}^* - \underline{\varphi}^0 + \omega^0 t^0).$$

Das erste Glied der rechten Seite stellt die tägliche Drehung des Fixsternhimmels, das zweite die Bewegung des Sternes wegen der Aberration, das dritte die Bewegung des Sternes wegen der Parallaxe dar.

Dieses gilt nicht nur für das rotierende Koordinatensystem (3), in welchem die Erde und die unendlich fernen Fixsterne ruhen und dazwischen befindliche Massen sich bewegen, sondern auch für das oszillierende Koordinatensystem, in welchem die Erde ruht, der Fixsternhimmel aber in einer oszillierenden Bewegung begriffen ist.

Schließlich bemerken wir noch folgendes:

In Einsteins Zylinderwelt kann die Parallaxe P

$$P = \frac{r^0}{R} \operatorname{cotg} \frac{r^*}{R}$$

ihr Minimum nur bei $\frac{1}{\sin^2 \frac{r^*}{R}} = 0$ erreichen, d. h. bei Einsteins Maßbestimmung gibt es kein Minimum für die Parallaxe.

$$\text{Bei } r^* < \frac{\pi}{2} R \text{ ist } P > 0,$$
$$\text{„ } r^* = \frac{\pi}{2} R \text{ „ } P = 0,$$
$$\text{„ } r^* > \frac{\pi}{2} R \text{ „ } P < 0,$$

d. h. es können auch negative Parallaxen auftreten †.

In de Sitters Kugelwelt erreicht die Parallaxe

$$P_s = \frac{r^0}{R \sin \frac{r^*}{R}}$$

ihr Minimum bei $\cos \frac{r^*}{R} = 0$, d. h. bei $r^* = \frac{\pi}{2} R$.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

† Die Existenz der negativen Parallaxe hängt von der Definition des Fundamentalgebiets ab (siehe A. Friedmann, ZS. f. Phys. **21**, 326, 1924).

Versuch einer korpuskularen Theorie der Interferenz und Beugung.

Von **G. Wataghin** in Turin.

(Eingegangen am 14. August 1928.)

Es wird eine Kinematik der Lichtquanten aufgestellt, die die Entstehung der Interferenz- und Beugungserscheinungen erklärt. Ein elektrodynamischer Satz wird bewiesen, um die Untersuchung der Richtung des Energiestromes in Interferenzfeldern zu erleichtern.

1. Die Schwierigkeiten einer Erklärung der Interferenz und Beugung auf Grund der Lichtquantenhypothese sind wohl bekannt. Die Hauptaufgabe einer solchen Erklärung kann folgendermaßen formuliert werden: die Bestimmung der Bahn eines Lichtquants muß auf ein Randwertproblem reduzierbar sein. So z. B. ist, wenn ein Lichtquant im Fresnelschen Spiegelversuche einen der zwei Spiegel trifft, sein Verlauf nach der Reflektion nicht nur durch diesen, sondern durch beide Spiegel bedingt. Ähnlich verhält sich ein Lichtquant bei der Beugung an einem Gitter: das ganze Gitter und nicht nur der einzelne beugende Punkt oder die einzelne durchlaufene Beugungsöffnung bestimmen die Bahn des Lichtquants.

Von diesem Standpunkt aus scheint es uns, daß eine lichtquantentheoretische Erklärung der Interferenz von der wellentheoretischen nicht wesentlich abweichen kann. Wir zeigen aber, daß man eine formelle Umdeutung der Ergebnisse der Wellentheorie vornehmen kann, die sich auf die wohlbekannte Analogie zwischen den optischen und mechanischen Gesetzen gründet und sich den Vorstellungen einer korpuskularen Lichttheorie gut anpaßt. Diese Umdeutung erlaubt uns, eine Kinematik der Lichtquanten aufzustellen, die alle Interferenz- und Beugungserscheinungen zu erklären vermag.

Es sei aber schon hier betont, daß wir in diesem ersten Versuch nur die Kinematik der Lichtquanten untersuchen wollen und die Dynamik ganz außer acht lassen. Für diese Kinematik wird eine Analyse der Verteilung des Energiestromes in einem elektromagnetischen Felde notwendig. Eine Beziehung zwischen der Richtung des Poyntingschen Vektors und des Gradienten der zugeordneten „charakteristischen Funktion“ wird uns eine nähere Behandlung einzelner Erscheinungen erleichtern.

Die Haupttatsache der Interferenz, daß Licht mit Licht addiert Dunkelheit erzeugen kann, wird nach einigen bekannten elektrodynamischen

Gesetzen dadurch erklärt, daß in die dunklen Interferenzstreifen gar keine Lichtquanten gelangen, diese werden vielmehr so abgelenkt, daß sie sich in den hellen Streifen anhäufen. Dabei verzichten wir auf das Gesetz der geradlinigen Fortpflanzung der Lichtquanten in Interferenzfeldern. Die Bahnen der Lichtquanten müssen ja mit den Energiestromkurven übereinstimmen.

In diesem ersten Versuch wollen wir auch keine willkürlichen Annahmen über die innere Beschaffenheit der Lichtquanten oder über die Kräfte, die ihre Bewegung erzeugen, einführen. Vielmehr beschränken wir uns darauf, zu zeigen, daß man wohl eine Bewegung von Partikelchen denken kann, die alle bekannten Interferenz- und Beugungserscheinungen wiedergibt.

2. Den Ausgangspunkt unserer Betrachtungen bildet die wohlbekannte Debye-Sommerfeldsche Darstellung* des Verhältnisses von geometrischer und Wellenoptik.

Die Grundgleichung der Wellenoptik lautet:

$$\Delta f - \frac{1}{V^2} \ddot{f} = 0. \tag{1}$$

Setzen wir

$$f(x, y, z, t) = u(x, y, z)\, e^{-i\omega t} = A\, e^{i[kS(x,y,z) - \omega t]}, \tag{2}$$

wo $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge im Vakuum ist, so ergibt sich durch die Substitution von (2) in (1):

$$\begin{aligned} \Delta u + n^2 k^2 u = & - k^2 u \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 - n^2 \right] \\ & + 2ik u \left[\tfrac{1}{2} \Delta S + \operatorname{grad} \log A \times \operatorname{grad} S \right] \\ & + u \cdot \frac{1}{A} \cdot \Delta A = 0, \end{aligned} \tag{3}$$

wo noch $n = \frac{c}{V^2}$ gesetzt ist**.

---

* A. Sommerfeld und Iris Runge, Ann. d. Phys. **35**, 290, 1911; vgl. auch die Sommerfeldsche Abhandlung in Riemann-Webers Differentialgleichungen der Physik, Bd. II, S. 484, 1927.

** Wir benutzen für vektorielle Operationen folgende Bezeichnungen: $\times$ für das innere und $\wedge$ für das äußere oder vektorielle Produkt zweier Vektoren.

Im Limes für $k \to \infty$ ($\lambda \to 0$) geht diese Gleichung in die Eikonalgleichung oder die Gleichung von Hamilton-Jacobi über*:

$$(\text{grad } S)^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 = n^2. \tag{4}$$

Nach Sommerfeld wird es im allgemeinen möglich, zwei reelle Funktionen: die Phasenfunktion $S(x, y, z)$ und die Amplitudenfunktion $A(x, y, z)$ in der Weise zu bestimmen, daß $u = A e^{ikS}$ eine Lösung der Gleichung (3) sei, daß S in erster Näherung** die Gleichung (4) erfülle und A gleichfalls näherungsweise folgende Gleichung (5) befriedige:

$$\tfrac{1}{2} \Delta S + \text{grad log } A \times \text{grad } S = 0. \tag{5}$$

In der geometrischen Optik wird S das Eikonal genannt. In der Mechanik ist sein Analogen die Hamiltonsche charakteristische Funktion. Was die Eindeutigkeit in der Bestimmung von S und A betrifft, so ist das eine schwierige und noch ungelöste Frage. Physikalisch scheint die Existenz und Eindeutigkeit einer Phasenfunktion S sehr plausibel.

Aus der Eikonalgleichung (4) ergibt sich in bekannter Weise, daß die Orthogonaltrajektorien der Flächen $S =$ konst. dem Prinzip von Fermat genügen. Auch das Gesetz von Malus über die Strahlenkongruenzen kann aus (4) abgeleitet werden. Man kann also in der geometrischen Optik die Lichtstrahlen als die obigen Orthogonaltrajektorien definieren und als Bahnen der Lichtquanten denken. Die Gleichung (5) zeigt dann nach Sommerfeld (a. a. O.), daß, wenn das Quadrat der Amplitude A die räumliche Dichte der Lichtquanten und grad S ihren Impuls darstellt, in erster Näherung die Teilchenzahl erhalten bleibt. Man erhält in dieser Weise eine stationäre Strömung von Korpuskeln.

Nach Debye, Sommerfeld und Runge (a. a. O.) versagt dies Näherungsverfahren an den Stellen, wo gemäß den Randbedingungen ein plötzlicher Wechsel von A zustande kommt, oder wo grad A einen gegen k großen Wert annimmt (z. B. in der Nähe eines Beugungsgitters, in Brennpunkten und an den Schattengrenzen). Diese Forscher gelangen also

---

* Der Übergang zum Limes für $\lambda \to 0$ ist aber nicht immer möglich. Die Funktionen S und A müssen erste and zweite Ableitungen haben, die auch im Limes $\lambda = 0$ endlich bleiben. Sommerfeld nennt solche Funktionen „langsam veränderliche Funktionen". Vgl. auch den Zusatz am Ende der Arbeit.

** Mit diesen Worten werden wir das angenäherte Verfahren bezeichnen, bei dem Glieder vernachlässigt werden, die im Limes für $\lambda \to 0$ verschwinden. Vgl. den Zusatz.

zu dem Schlusse, daß in solchen Fällen die geometrische oder Strahlenoptik keine genügende Approximation der Wellenoptik liefert.

Im folgenden werden wir zeigen, daß diese letztere Behauptung nicht ganz gerechtfertigt ist. Vorläufig sei aber bemerkt, daß das Verfahren von Debye nur an den den beugenden Öffnungen oder Brennpunkten benachbarten Stellen versagt („versagt" in dem Sinne, daß A keine „langsam veränderliche" Funktion wird). In genügender Entfernung von diesen Punkten wird das obige angenäherte Verfahren auch für abgebeugte Strahlung wieder gerechtfertigt. Dies ist an sich einleuchtend und jedem Physiker wohlbekannt, da z. B. die abgebeugten Strahlen in ihrem Verlaufe durch Linsensysteme den gewöhnlichen Gesetzen der geometrischen Optik genügen *.

3. Nun kommen wir zur Begründung der Kinematik der Lichtquanten. Dazu postulieren wir solche Gesetze, daß: 1. die Dichte ϱ der Lichtquanten an jeder Stelle mit der Energiedichte des elektromagnetischen Feldes der korrespondierenden Wellenerscheinung übereinstimme, und 2. daß die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ dieser Quanten parallel zum Poyntingschen Vektor sei und den Poyntingschen Energiestrom erzeuge. Die erste Forderung ist nicht neu und ist schon von mehreren Forschern vorgeschlagen worden. Die zweite bildet den Ausgangspunkt unserer Kinematik.

Betrachtet man irgend einen Vorgang der Ausbreitung oder Interferenz monochromatischer, linear polarisierter elektromagnetischer Wellen von der Frequenz ν, so wird es möglich, die korrespondierende Bewegung der Lichtquanten folgendermaßen zu definieren:

1. Die Dichte $\varrho\,(x, y, z, t)$ der Lichtteilchen sei mittels der Gleichung:

$$h\nu \,.\, \varrho = W = \tfrac{1}{2}\,(\varepsilon\,\mathfrak{E}^2 + \mu\,\mathfrak{H}^2) \tag{6}$$

(wo $h\nu =$ konst. und W die elektromagnetische Energiedichte ist) bestimmt.

2. Die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ sei durch folgende „Energiestromgleichung" gegeben:

$$h\nu \,.\, \varrho \,.\, \mathfrak{v} = c \,.\, \mathfrak{E} \wedge \mathfrak{H}. \tag{7}$$

Sind $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ orthogonal, und ist $\sqrt{\varepsilon}\,|\mathfrak{E}| = \sqrt{\mu}\,|\mathfrak{H}|$, so folgt aus (6) und (7):

$$|\mathfrak{v}| = \frac{c}{n}\,. \tag{8}$$

* Wir beweisen unten diese Behauptung, indem wir das Eikonal S für einige typische Interferenzerscheinungen konstruieren und die angenäherte Gültigkeit von (4) direkt verifizieren.

Betrachtet man jetzt die Kontinuitätsgleichung der Elektrodynamik (welche bekanntlich dem Satze von der Erhaltung der Energie entspricht):

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \operatorname{div}(c \,.\, \mathfrak{E} \wedge \mathfrak{H}) = 0, \tag{9}$$

so ergibt sich durch Substitution von (6) und (7), daß unsere Quanten folgende Gleichung erfüllen:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \,.\, \mathfrak{v}) = 0, \tag{10}$$

d. h., daß wenn ϱ die Teilchenzahl pro Volumeneinheit ist, so bleibt bei der eben definierten Bewegung die Teilchenzahl erhalten. Mithin haben wir die völlige Äquivalenz zwischen der korpuskularen und elektromagnetischen Theorie der Ausbreitung des Lichtes erzielt. Die Gleichung (6) sagt uns, daß z. B. in den dunklen Interferenzfranzen, wo W klein ist, auch die Zahl der Quanten klein wird. Nach (7) koinzidieren die Bahnen der Lichtquanten mit den Energiestromkurven

Diese einfache Erwägung ist für unsere ganze Theorie von großer Wichtigkeit. Es ergibt sich ja die Möglichkeit, eine solche Bewegung von Lichtquanten zu betrachten, daß alle Erscheinungen der Ausbreitung und Intensität des Lichtes sozusagen automatisch erklärt werden, insofern die elektromagnetische Lichttheorie diese optischen Erscheinungen richtig wiedergibt. Es genügt dazu nach obigem, die Energiestromkurven als Bahnen der Lichtquanten zu betrachten, und die Dichte und die Geschwindigkeit der letzteren mittels der Gleichungen (6) und (7) zu definieren.

4. Die Energiebewegung in den Interferenzfeldern wird in vielen Fällen sehr oberflächlich behandelt (vgl. z. B. R. W. Wood, Traité de l'Optique **1**, 156, 1913) und in den meisten Lehrbüchern gar nicht erklärt. Für unsere Zwecke wird es aber von Nutzen sein, einen allgemeinen elektrodynamischen Satz über die Verteilung des Poyntingschen Vektors aufzustellen, der uns das Verständnis der möglichen Bewegung der Lichtquanten erleichtern wird. Dazu betrachten wir ein Feld elektromagnetischer Wellen, die sich in einem Raume mit beliebiger Berandung und vorgeschriebenen Randbedingungen ausbreiten. Es sei Π der der Erscheinung zugeordnete Hertzsche Vektor und Π_x, Π_y, Π_z seine rechtwinkligen Komponenten. Wegen der Linearität der Differentialgleichungen der Elektrodynamik können wir zunächst $\Pi_x = \Pi_y = 0$ setzen und allein das durch Π_z bestimmte Feld betrachten. Ferner werden wir die durch einzelne Π_x, Π_y, Π_z erzeugten Felder summieren. Bekanntlich

erfüllt Π_z die Wellengleichung (1). Das durch Π_z erzeugte Feld leitet sich mittels der Gleichungen ab:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E} &= \operatorname{grad}\operatorname{div}\Pi - \frac{1}{V^2}\ddot{\Pi}, \\ \mathfrak{H} &= \frac{1}{c}\operatorname{rot}(\varepsilon\dot{\Pi}) \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \frac{\partial^2 \Pi_z}{\partial x\,\partial z}, & \mathfrak{H}_x &= -ik\frac{\partial(\varepsilon\Pi_z)}{\partial y}, \\ \mathfrak{E}_y &= \frac{\partial^2 \Pi_z}{\partial y\,\partial z}, & \mathfrak{H}_y &= ik\frac{\partial(\varepsilon\Pi_z)}{\partial x}, \\ \mathfrak{E}_z &= \frac{\partial^2 \Pi_z}{\partial z^2} + n^2 k^2 \Pi_z, & \mathfrak{H}_z &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{11'}$$

Setzen wir wie üblich:

$$\Pi_z = u(x,y,z)\,.\,e^{-i\omega t}, \tag{12}$$

so wird u die Gleichung

$$\Delta u + n^2 k^2 u = 0 \tag{13}$$

erfüllen. Nach Debye und Sommerfeld können wir, wie in Ziffer 2, die Gleichung (12) und die Randbedingungen mittels einer Funktion u von der Form

$$u = A e^{ikS} \tag{14}$$

befriedigen, wo S in erster Näherung, d. h. bei Vernachlässigung von Gliedern in λ, die Jacobische Gleichung (4) erfüllt.

Wir zeigen nun, daß in dieser Näherung folgender Satz gilt: grad S ist dem Poyntingschen Vektor $\mathfrak{E} \Delta \mathfrak{H}$ parallel.

Den Beweis erbringt man leicht, indem man (12) und (14) in (11') substituiert und die Komponenten von $\mathfrak{E} \Delta \mathfrak{H}$ berechnet. Dann erhält man leicht folgende, nach den abnehmenden Potenzen von k geordnete Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} (\mathfrak{E}\Delta\mathfrak{H})_x &= -\mathfrak{E}_z\mathfrak{H}_y = k^4\varepsilon A^2 e^{2ikS}\left[n^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right]\cdot\frac{\partial S}{\partial x} + \cdots, \\ (\mathfrak{E}\Delta\mathfrak{H})_y &= \mathfrak{E}_z\mathfrak{H}_x = k^4\varepsilon A^2 e^{2ikS}\left[n^2 - \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2\right]\cdot\frac{\partial S}{\partial y} + \cdots, \\ (\mathfrak{E}\Delta\mathfrak{H})_z &= \mathfrak{E}_x\mathfrak{H}_y - \mathfrak{E}_y\mathfrak{H}_x = k^4\varepsilon A^2 e^{2ikS}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2\right] + \cdots, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

wo die nicht hingeschriebenen Glieder niedrigere Potenzen von k als die vierte enthalten.

Definitionsgemäß ist S eine angenäherte Lösung von (4). Ersichtlich sind also die Koeffizienten von $\frac{\partial S}{\partial x}, \frac{\partial S}{\partial y}, \frac{\partial S}{\partial z}$ in (15) bei der benutzten Approximation einander gleich. Demnach ist der Poyntingsche Vektor $\mathfrak{E} A \mathfrak{H}$ in derselben Näherung grad S parallel.

Wir haben oben vorausgesetzt, daß $\Pi_x = \Pi_y = 0$. Das Theorem gilt aber ersichtlich ohne diese Beschränkung.

Die Frage der Eindeutigkeit in der Bestimmung von S hat keine Bedeutung für den bewiesenen Satz, da im Limes für $\lambda \to 0$ S eine ganz bestimmte Lösung der Gleichung (4) sein wird und also verschiedene S in erster Näherung übereinstimmen müssen.

5. Die bewiesene bemerkenswerte Eigenschaft der Funktion S erlaubt uns, folgendes angenähertes Bild von der Bewegung der Lichtquanten in einem beliebigen Interferenzfelde zu entwickeln.

Es sei Π der der betrachteten Lichtfortpflanzung zugeordnete Hertzsche Vektor und seien S und A die oben definierten Phasen- und Amplitudenfunktionen. Wir stellen uns eine stationäre Bewegung von Partikelchen oder Lichtquanten vor, indem wir ihre Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ gleich:

$$\mathfrak{v} = \frac{c}{n^2} \operatorname{grad} S \tag{16}$$

setzen. Die Dichte des betrachteten Schwarmes von Lichtquanten sei durch die Funktion:

$$\varrho' = n^2 A^2 \tag{17}$$

gegeben, wo n der Brechungsindex des Mediums ist. Dann wird die Kontinuitätsgleichung mit der üblichen Approximation erfüllt, da nach (16) und (17):

$$\operatorname{div}(\varrho' \mathfrak{v}) = \operatorname{div}(c A^2 \operatorname{grad} S) = 2 c A^2 [\tfrac{1}{2} \Delta S + (\operatorname{grad} \log A \times \operatorname{grad} S)] = 0, \tag{18}$$

wie aus (5) zu ersehen ist. Also wird bei der betrachteten Bewegung der Lichtquanten die Teilchenzahl erhalten.

Diese letztere Eigenschaft der Funktionen S und A ist von A. Sommerfeld in einem etwas anderen Falle bemerkt worden*. Wir haben hier den Beweis mutatis mutandis übernommen.

Nach (16) und (4) wird:

$$|\mathfrak{v}| = \frac{c}{n}. \tag{19}$$

Also bewegen sich die Lichtquanten mit Lichtgeschwindigkeit.

* Vgl. Sommerfelds Abhandlung in „Riemann-Weber", a. a. O., S. 487.

Dies zwar angenäherte Bild der Lichtquantenbewegung ist schon imstande, die Erscheinungen der Interferenz und Beugung zu erklären, da erstens nach Ziffer 4 die Richtung der Lichtquantenbewegung mit der Richtung des Energiestromes übereinstimmt, und zweitens die Dichte (17) der Lichtquanten der Energiedichte (6) des korrespondierenden Feldes proportional wird, wie aus den allgemeinen Eigenschaften des Hertzschen Vektors hervorgeht (A ist ja die „Amplitude" von Π). Dies werden wir unten an einigen Beispielen noch näher beleuchten.

Was die exakte Theorie der Bewegung der Lichtteilchen betrifft, so glauben wir, daß diese nur gemäß den in Ziffer 3 angedeuteten Ideen entwickelt werden kann. Anstatt der annähernd gültigen Gleichungen (16), (17) und (18) müssen die exakten Beziehungen (7), (6) und (10) eintreten.

6. Nun kommen wir auf die Gesetze der geometrischen Optik zurück. Bekanntlich eignen sich diese Gesetze (das Prinzip von Fermat und das Gesetz von Malus) gut für eine korpuskulare Theorie des Lichtes. Jetzt können wir sagen, daß diese Gesetze in erster Näherung auch für Interferenzphänomene ihre Gültigkeit behalten. Wir müssen aber präzisieren, in welcher Weise diese Gesetze auf die Interferenz- und Beugungserscheinungen angewandt werden können. Wir haben in Ziffer 4 gezeigt, daß jeder Erscheinung der Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen eine Funktion $S(x, y, z)$ zugeordnet werden kann. Diese Funktion S können wir, wie in der geometrischen Optik, das Eikonal nennen. Physikalisch stellen die Flächen $S =$ konst. die Flächen gleicher Phase dar, wie aus (2) zu ersehen ist.

In Punkten, die von den Versuchsapparaten (wie Spiegel, beugende Öffnungen usw.) genügend entfernt sind, ergibt sich nach obigem, daß mit der vorstehend präzisierten Näherung die Bahnen der Lichtquanten die Orthogonaltrajektorien der Flächen $S =$ konst. sind (Satz von Malus). Diese machen das Integral:

$$\int_A^B |\text{grad } S|\, ds \tag{20}$$

bei festgehaltenen Grenzen zu einem Extremum:

$$\delta \int_A^B |\text{grad } S|\, ds = 0. \tag{20'}$$

In der Tat wird für irgend eine von den Orthogonaltrajektorien verschiedene Bahn folgende Ungleichung gelten:

$$\int_A^B |\operatorname{grad} S|\, ds > \int_A^B |\operatorname{grad} S| \cos\alpha\, ds = \int_A^B \operatorname{grad} S \times dP = S_B - S_A,$$

wo $ds = |dP|$ und α der Winkel zwischen grad S und dP ist. Das letztere Integral ist aber ersichtlich dem Integral (20) gleich, wenn dies für eine Orthogonaltrajektorie berechnet wird. Dasselbe Ergebnis erhält man leicht auch mit den üblichen Regeln der Variationsrechnung.

Die Gleichung (20') drückt das Fermatsche Prinzip für Interferenz und Beugung aus.

Man beachte, daß scheinbar das Integral (20) auf Grund der Gleichung (4) auch in der Form

$$\int_A^B n\, ds \tag{21}$$

geschrieben werden kann. Da aber diese Gleichung (4) nur eine Näherungsbeziehung darstellt, so ist im allgemeinen eine solche Substitution nicht zulässig. Im Limes für $\lambda \to 0$ geht aber (20) in (21) über.

7. Zur näheren Beleuchtung unserer Theorie wollen wir zwei Beispiele betrachten: den Fresnelschen Spiegelversuch und die Beugung an einer Halbebene. In beiden Fällen müssen wir die Untersuchung der Erscheinungen in der Nähe des Spiegels oder der Beugungskante außer acht lassen. In Abständen, die groß gegen λ sind, kann eine Komponente des Hertzschen Vektors in erster Näherung in der Form:

$$a\cos\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r_1}{c}\right) + a\cos\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r_2}{c}\right)$$
$$= 2a\cos\left(2\pi\frac{r_1 - r_2}{\lambda}\right)\cos 2\pi\left(t - \frac{r_1 + r_2}{2c}\right)$$

geschrieben werden, wo r_1 und r_2 die Abstände von den Bildpunkten der Lichtquelle sind.

Es ist nun leicht zu ersehen, daß in diesem Falle das Eikonal S und die Amplitudenfunktion A sind *:

$$S = \frac{r_1 + r_2}{2}, \qquad A = 2a\cos\left(2\pi\frac{r_1 - r_2}{\lambda}\right).$$

Die Flächen $S =$ konst. sind Rotationsellipsoide. In Meridianebenen ergeben sich als Orthogonaltrajektorien die wohlbekannten Hyperbeln mit

* Man verifiziert leicht, daß $|\operatorname{grad} S| = 1$ ist, falls Glieder in λ vernachlässigt werden.

Brennpunkten in den Bildpunkten der Lichtquelle. Diese Hyperbeln sind die Bahnen der Lichtquanten. In jedem Punkte hat der Poyntingsche Vektor die Richtung der Tangente an die Hyperbel, wie aus unserem Satze der Ziffer 5 folgt. Diese Eigenschaft des Poyntingschen Vektors kann auch direkt bewiesen werden. Wir müssen uns also die Energieströmung oder (was im wesentlichen dasselbe ist), die Strömung der Lichtquanten im Falle der Fresnelschen Spiegel folgendermaßen vorstellen. Das Interferenzfeld in großen Abständen von den Spiegeln ist durch eine Schar von „Knotenhyperboloiden" (welche den dunklen Streifen entsprechen) in hyperboloidische Schichten geteilt. Diese Knotenflächen werden durch die Lichtquanten nicht durchschnitten. Vielmehr wird jedes Lichtquant von der Lichtquelle aus zu einem der zwei Spiegel gelangen und wird dort in eine der Hyperbelbahnen geleitet. Der Verlauf im Interferenzfeld geschieht also dauernd zwischen zwei Knotenellipsoiden. Die Verteilung der Lichtquanten auf verschiedene Hyperbelbahnen findet in der Nähe der Spiegel statt, wo die Erscheinung kompliziert wird. Dieselbe Verteilung muß man für den elektromagnetischen Energiestrom in der klassischen Theorie annehmen. Die Erklärung der Interferenz ist also in der Tatsache zu suchen, daß die Bahnen der Lichtquanten im Interferenzfeld keine Gerade sind, sondern Kurven, die den Orten der hellen Interferenzstreifen entsprechen. Es sei noch bemerkt, daß die obigen Hyperbelbahnen dem Fermatschen Prinzip in unserer neuen Fassung [vgl. (20′)] genügen.

Ganz analog ist die Behandlung der Diffraktion. Wir wählen die Beugung an einer Halbebene, da für dieses Problem die strenge Sommerfeldsche Lösung bekannt ist.

Im Schattenraum für $kr \to \infty$ gilt nach Sommerfeld* folgende asymptotische Darstellung von Π_z:

$$\Pi_z = \frac{e^{-i\left[kr+\frac{\pi}{4}\right]}}{\sqrt{2\pi kr}} \cdot \frac{\frac{1}{2}\sin\frac{\pi}{2}}{\cos\frac{\pi}{2}-\cos\frac{\varphi}{2}}.$$

Hier können wir setzen:

$$S = r, \qquad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi kr}} \frac{\frac{1}{2}\sin\frac{\pi}{2}\, e^{-i\frac{\pi}{4}}}{\left(\cos\frac{\pi}{2}-\cos\frac{\varphi}{2}\right)}.$$

* Riemann-Weber, Bd. II, S. 466.

Also sind, wie bekannt, die Wellenflächen im Schattenraum in genügendem Abstand vom Schirmrand Zylinderflächen um die Kante als Achse. Die Lichtstrahlen sind geradlinig und zu den Wellenflächen normal. Auch im beleuchteten Raume erklärt sich das Auftreten von Maxima und Minima aus der Annahme von krummlinigen Bahnen der Lichtquanten. Als solche Bahnen ergeben sich hier, wie bei den Fresnelschen Spiegeln, Hyperbeln*, und die Diskussion der Erscheinung ist der vorhergehenden ganz analog.

8. Zum Schluß möchten wir noch folgende Bemerkungen beifügen:

a) Die neuerdings vielfach untersuchte Analogie zwischen den optischen und „mechanischen" Gesetzen wird durch unsere Kinematik der Lichtquanten von einem neuen Standpunkt aus beleuchtet. Insbesondere ist diese Kinematik auf die Erklärung der Beugung von Elektronen an Kristallgittern (Davisson und Germer) und dünnen Metallschichten (G. P. Thomson) anwendbar, da sie mit der wellentheoretischen Erklärung (nach der Theorie von Schrödinger) übereinstimmt.

b) Wenn man eine dynamische Erklärung der obigen kinematischen Gesetze suchen will, so muß man wohl zu unserer Bemerkung in Ziffer 1 über die Natur der optischen Probleme als Randwertaufgaben zurückkehren. Es scheint uns, daß zur Konstruktion einer Dynamik der Lichtquanten zwei nicht ganz voneinander verschiedene Wege führen können:

1. Man kann die Existenz eines Führungsfeldes** von undulatorischem Charakter annehmen. Dies Feld wird nach den Regeln der klassischen Optik, gemäß den Differentialgleichungen und den Randbedingungen, bestimmt. Die Lichtquanten werden dann nach unserer Kinematik auf ihre im allgemeinen krummlinigen Bahnen geleitet (in der Weise, daß diese Bahnen mit den Energiestromkurven koinzidieren).

2. Der zweite Standpunkt kann folgendermaßen formuliert werden: die wahre Natur des Lichtes ist durch die elektromagnetische Theorie richtig wiedergegeben. Doch können die elektromagnetischen Wellen Wellenpakete bilden, deren Schwerpunkte nach den Gesetzen unserer Kinematik sich fortpflanzen. Aber die Zulässigkeit dieses Standpunktes ist eine Frage, die in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden kann.

---

* Die Brennpunkte dieser Hyperbeln befinden sich bzw. an dem Orte der Lichtquelle und der Beugungskante.

** Diese Idee ist schon von mehreren Forschern (insbesondere J. J Thomson) vorgeschlagen worden.

c) Die Versuche von Taylor* und von Dempster und Batho** über die Beugung und Interferenz mit extrem schwacher Lichtintensität stehen in keinem Widerspruch mit einer korpuskularen Theorie des Lichtes (insbesondere mit unserer Kinematik der Lichtquanten). Was in diesen Versuchen beobachtet wird, ist immer der resultierende Effekt einer großen Zahl von Lichtquanten (die photographischen Platten werden während mehrerer Stunden exponiert). Auch wenn diese Lichtquanten während der Bewegung weit voneinander getrennt bleiben, können sie ihre oben definierten Bahnen durchlaufen und werden dann nach unserer Kinematik das Bild der Interferenzerscheinung auf der Platte erzeugen.

Zusatz bei der Korrektur. Zum exakten Verständnis des angenäherten Verfahrens von Debye und Sommerfeld, wie auch des Näherungssatzes in Ziffer 4 sei noch folgendes bemerkt. Die Gleichung (3) kann in der Form:

$$(\text{grad } S)^2 - n^2 = \lambda \left[\frac{i}{2\pi} (\Delta S + 2 \,\text{grad} \log A \times \text{grad } S) + \lambda \frac{\Delta A}{4\pi^2 A} \right]$$

geschrieben werden. Sind in einem Punkte die ersten und zweiten Ableitungen von S und A klein gegen $1/\lambda$, so ist in diesem Punkte der Ausdruck $[(\text{grad } S)^2 - n^2]$ klein von der Größenordnung von λ. Wir sagen, daß an solchen Stellen S in erster Näherung die Gleichung (4) befriedigt. Die Gleichung (5) kann man nicht auf diesem Wege erhalten. Das Verfahren von Sommerfeld, bei dem vorausgesetzt wird, daß es möglich ist, die beiden Gleichungen (4) und (5) näherungsweise zu befriedigen unter der Bedingung, daß Ae^{ikS} eine Lösung von (3) ist, bedarf also einer Rechtfertigung.

Das Hauptresultat unserer Theorie, welches in Ziffer 3 dargelegt ist, stützt sich auf kein Näherungsverfahren und ist also von dieser Kritik nicht betroffen. Das Theorem in Ziffer 4 benutzt nur die Gleichung (4) und ist auch von dem Bestehen der Gleichung (5) unabhängig.

Turin, R. Scuola di Ingegneria.

---

* Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 114, 1909.

** Phys. Rev. **30**, 644, 1927.

Über ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung.

Von **O. Oldenberg** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1928.)

I. Zusammenwirken von Stoß und Strahlung. Aus einem kontinuierlichen Fluoreszenzspektrum des Quecksilbers mit Heliumzusatz läßt sich mit Wahrscheinlichkeit schließen, daß Strahlung und kinetische Relativenergie in einem Elementarvorgang bei der Anregung eines Atoms zusammenwirken können. II. Allgemeines über das Zusammenwirken mehrerer Energiequellen. Allgemeiner werden Fälle eines solchen Zusammenwirkens zweier Energiequellen in einem Anregungsvorgang zusammengestellt. Insbesondere wird, wenn auch nicht in voller Strenge, aus dem Smekal-Ramaneffekt auf die Möglichkeit geschlossen, daß zwei Lichtquanten bei der Anregung eines Atoms zusammenwirken.

I. Über ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung. In einer vorhergehenden Arbeit* führten Erscheinungen an kontinuierlichen Molekülspektren auf die Frage: Kann ein Atom in einem Elementarvorgang durch das Zusammenwirken von Stoß und Strahlung angeregt werden? Um zu einem ausführbaren Versuch zu gelangen, wurde statt dessen die gleichberechtigte Frage nach dem umgekehrten Elementarvorgang behandelt: Kann ein angeregtes Atom seine Energie in einem Elementarvorgang in kinetische Energie und Strahlung aufteilen? Theoretisch sind solche Vorgänge von Born und Franck** erörtert.

Zum Nachweis eines solchen Anregungsvorganges kommt es darauf an, Atome in einem wohldefinierten angeregten Zustand reichlich mit fremden Atomen, mit denen sie chemisch nicht reagieren, zusammenstoßen zu lassen, damit sie Gelegenheit zur Aufteilung ihrer Anregungsenergie erhalten. Deshalb wurde der Nachweis eines solchen Ausstrahlungsvorganges in den Spektren gesucht, die in der Quecksilberfluoreszenz bei hohem Edelgaszusatz in der Umgebung der Resonanzlinie 2537 auftreten. Diese Spektren zeigen in der Tat ein nach langen Wellen an die Linie anschließendes Kontinuum. Außerdem haben sie einen schmalen „antistokesschen", d. h. nach kurzen Wellen anschließenden Bereich. Das ist von vornherein zu erwarten. Denn wenn das $h\nu$ verkleinert werden kann zugunsten der kinetischen Relativenergie, kann diese vermutlich auch mit helfen, daß ein größeres $h\nu$ ausgestrahlt wird.

Obwohl damit diese Spektren in groben Zügen die charakteristischen Eigenschaften zeigen, aus denen auf den erwarteten Vorgang geschlossen

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928.

** M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

werden könnte, ergab sich für ihre Deutung eine unerwartete Schwierigkeit. Und zwar weist eine deutliche Bandenstruktur der Spektren, die bei Zusatz der schweren Edelgase eintritt, auf die Bildung von Quecksilber-Edelgasmolekülen hin, so daß der erwartete einfache Stoßvorgang zwischen Atomen zunächst nicht sicher nachweisbar ist. Bei Heliumzusatz verschwindet zwar jede erkennbare Bandenstruktur vollständig. Immerhin bleibt die Möglichkeit offen, daß auch hier Banden existieren, die nur wegen mangelnder Technik nicht aufgelöst werden. Im folgenden ist die Behauptung, daß ein kontinuierlicher Zweig des Hg He-Spektrums, der besonders weit nach kurzen Wellen reicht, die Möglichkeit des rein atomaren Vorganges nachweist, da er keinesfalls als Molekülstrahlung gedeutet werden kann.

Um dieser Bedeutung willen, die nachher zu begründen ist, wurde der kurzwellige Zweig zunächst möglichst weit verfolgt. Da der Energieüberschuß des einzelnen Elementarvorganges über das $h\nu$ der Quecksilberlinie nur der Wärmebewegung der Atome entstammen kann, wurde die Erstreckung des kurzwelligen Zweiges bei hoher Temperatur untersucht. Bei 750° C läßt er sich bis 29 Å-E. über die Resonanzlinie hinaus verfolgen, entsprechend einem Energiezuwachs von 0,056 Volt. Von Struktur ist keine Spur erkennbar. Andererseits sind die charakteristischen Intensitätsminima, die die Fluoreszenzbanden des Hg Kr, Hg Ar, unter günstigen Bedingungen auch des Hg Ne zeigen, nie für mehr als 10 Å-E. jenseits der Resonanzlinie beobachtet.

(Als Nebenergebnis wurde festgestellt, daß hohe Temperatur bei Helium nicht in dem auffallenden Maße wie bei Argon die auslöschende Wirkung des Gases auf die Fluoreszenz steigert*. Die früheren, mit Argon erzielten Ergebnisse wurden mit dem gleichen Apparat bestätigt. Neon verhält sich ähnlich wie Helium, und zwar ist bei Rotglut eine Schwächung besonders im langwelligen Zweig der Bande erkennbar. Das Ergebnis ist, daß die schweren Edelgase ihre auslöschende Wirkung mit steigender Temperatur wesentlich verstärken, die leichten Edelgase jedoch lange nicht in demselben Maße.)

Um nachzuweisen, daß der kurzwellige Zweig mit seiner Erstreckung über 0,056 Volt keine Bande eines Hg He-Moleküls darstellt, sondern wahres Kontinuum, ist zunächst festzustellen, welcher Umstand die Erstreckung der auflösbaren Bande eines etwa existierenden Hg He-Moleküls

* In einer vorhergehenden Arbeit wurde aus dem Vergleich von N_2 und Ar bei verschiedenen Temperaturen ein Schluß auf den Elementarvorgang der Auslöschung gezogen (ZS. f. Phys. **49**, 609, 1928).

nach kurzen Wellen begrenzt. Der von Franck entdeckte Zusammenhang zwischen den Konvergenzstellen von Banden und den Atomlinien führt allgemein zu dem Schluß, daß eine Bande sich um so enger an eine Atomlinie anschließen muß, je kleiner die Dissoziationsarbeit ist. Ein Molekül Hg He dissoziiert mit zunehmender Kernschwingung unzweifelhaft in seinem Normalzustand in normale Atome He und Hg, im angeregten Zustand in ein He-Atom und ein Hg-Atom im instabilen Zustand $2\,^3P_1$; denn die Bande liegt der Atomlinie 2537 nahe benachbart. Zur Anregung des Heliumatoms reicht die Energie nicht im entferntesten hin. Nach dem Schema der Fig. 1, das Elektronenniveaus und Kernschwingungen des Moleküls (nicht maßstabgetreu) darstellt, ist die kurzwellige Grenze, d. h. die maximale Frequenz der Bande *m* gleich der Frequenz *a* der Atomlinie (Differenz der beiden Konvergenzstellen) vermehrt um die Dissoziationsarbeit *d* des Normalzustandes. (Dies Molekülschema ist allerdings unvollständig, insofern es die Rotationszustände vernachlässigt. Da das Molekül Hg He mehr Rotationsenergie aufnehmen kann, als seiner Dissoziationsarbeit entspricht*, sind noch gequantelte Energiestufen anzunehmen, die etwas in die gezeichneten Kontinua hineinreichen. Sehr viel aber wird die ausgestrahlte Bandenfrequenz durch eine solche Erweiterung des oberen Bereiches nicht anwachsen können, da ein stark rotierendes angeregtes Molekül nicht mit dem alleruntersten Niveau, dem völlig, auch in bezug auf Rotation ruhenden Molekül, kombinieren kann. Die Abschätzung der Größenordnung wird also wohl nicht durch die Berücksichtigung höherer Rotationszustände beeinträchtigt.)

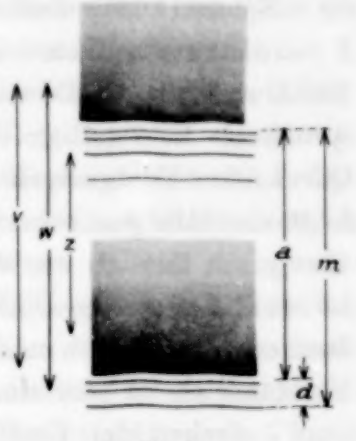


Fig. 1.
Niveauschema des Moleküls Hg He.

Die Dissoziationsarbeit etwa existierender Moleküle Hg He ist jedenfalls außerordentlich klein, viel kleiner noch als bei Hg Ar oder Hg Kr. Denn die Polarisierbarkeit des He-Atoms, die wohl für die Molekülbildung verantwortlich ist, beträgt nur $^1/_8$ von dem für Ar geltenden Wert. Entsprechend ist die Adsorbierbarkeit des He sehr gering, so bevorzugt gering, daß sich hierauf ein Reinigungsverfahren für He gründet. (Kohle adsorbiert bei -185^0 zwölfmal mehr Ar als He**.) Auch der außer-

* Vgl. O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 198, insbesondere Fig. 7, 1928.

** A. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums, 2. Aufl., S. 119, Braunschweig 1926.

ordentlich niedrige Siedepunkt des Heliums wird hiermit zusammenhängen (4,29° abs. für He, 87° für Ar). Trotz dieses äußerst geringen Wertes der Dissoziationsarbeit zeigen die Aufnahmen, daß das Spektrum des Hg He bevorzugt weit, bis zu 29 Å-E. ∽ 0,056 Volt, nach kurzen Wellen reicht, also etwa ebensoviel, wie die Dissoziationsarbeit des Quecksilbermoleküls Hg_2* beträgt. Da das Molekül Hg He wohl sicher eine kleinere Dissoziationsarbeit hat als das Molekül Hg_2, muß angenommen werden, daß zum mindesten der äußerste Bereich nicht mehr eine auflösbare, nur wegen mangelnder Technik unaufgelöste Bande darstellt, sondern wahres Kontinuum.

Solche kontinuierlichen Ausläufer von Bandenspektren sind nach Franck verständlich. Er schreibt sie Atompaaren zu, deren kinetische Relativenergie die Dissoziationsenergie übersteigt. Ebenso wie der besprochene kurzwellige Zweig stellt auch der langwellige Zweig der Quecksilber-Edelgasspektren jedenfalls ein wahres Kontinuum dar. Das folgt ebenfalls aus seiner weiten Erstreckung, die sich z. B. bei Krypton über einen Bereich von etwa 360 Å.-E. ∼ 0,6 Volt verfolgen läßt. Dies ist wohl der einzige Fall, in dem solche kontinuierlichen Ausläufer von Banden nach langen und nach kurzen Wellen wirklich beobachtet sind. Verständlich ist das durch den geringen Wert der Dissoziationsarbeit.

Zwischen der Enstehung der beiden kontinuierlichen Ausläufer besteht ein wesentlicher Unterschied. Der langwellige Zweig beweist nichts über den gesuchten, rein atomaren Vorgang; denn er kann das Zerfallsleuchten des angeregten Moleküls darstellen (Quantensprung ε in Fig. 1), z. B. analog dem bekannten kontinuierlichen Wasserstoffspektrum, wenn wir seine Deutung nach Blackett und Franck** annehmen. Demgegenüber muß der Anfangszustand, der zur Ausstrahlung des kurzwelligen Ausläufers führt (Quantensprung v oder w des Schemas) über allen oberen gequantelten Zuständen im kontinuierlichen Bereich liegen. Für seine Anregung ist der primäre Vorgang nachweisbar die Anregung des Hg-Atoms in den Zustand $2\,^3P_1$ durch die Atomlinie 2537 (bewiesen durch die Beobachtung, daß Kühlung der Quecksilberlampe für die Fluoreszenzanregung notwendig ist, bestätigt durch die Abschätzung, daß der Partialdruck von Molekülen Hg He bei Zimmertemperatur Null oder zum mindesten äußerst klein sein muß). Den kurzwelligen Zweig

* E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

** P. M. S. Blackett und J. Franck, ZS. f. Phys. **34**, 389, 1925. Die Deutung ist modifiziert im Buch von Franck und Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 254, Berlin 1926.

des an die Banden anschließenden, wahren kontinuierlichen Spektrums können wir deshalb nur durch die Annahme deuten, daß ein Hg' seine Energie bei diesem Zusammenstoß mit der kinetischen Relativenergie des Stoßes zur Ausstrahlung des $h\nu$ zusammenfügt. Für uns wesentlich ist die Feststellung, daß sich bei diesem Zusammenwirken überhaupt kein gequantelter angeregter Molekülzustand bildet, da der Anfangszustand in einem kontinuierlichen Bereich liegt. Dieser Vorgang stellt deshalb das gesuchte Zusammenwirken von kinetischer Energie und Strahlung dar, wenn auch nur in dem speziellen Fall, daß die kinetische Energie des Stoßes der Anregungsenergie des Atoms hilft, ein größeres $h\nu$ auszustrahlen, als für das Atom charakteristisch ist. Damit ist ein Elementarvorgang nachgewiesen, der dem gesuchten eng verwandt ist.

Der umgekehrte Elementarvorgang ist: Ein etwas größeres Lichtquant, als zur Anregung des Hg-Atoms erforderlich ist, trifft ein Quecksilberatom, in dessen Nähe sich zufällig ein He-Atom befindet. Das Lichtquant regt das Hg-Atom an und teilt seinen Energieüberschuß als kinetische Energie an die beiden Atome auf. Wenn so beim Anregungsvorgang ein Energie*überschuß* in kinetische Energie umgewandelt werden kann, ist es ein plausibler Schluß, der im folgenden Abschnitt noch durch eine Analogie gestützt werden wird, daß mit demselben Recht ein *Fehlbetrag* aus der kinetischen Energie eines Stoßes gedeckt werden kann, so daß der Stoß eine größere Anregungsenergie zustande bringen hilft, als dem Lichtquant für sich allein entspricht. Dies ist eben der gesuchte Elementarvorgang.

Diese Untersuchung ging von einem bekannten Molekülkontinuum aus; und zwar führt das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs durch die Betrachtung des umgekehrten Vorgangs zu der Erkenntnis, daß zwei Atome unter günstigen Umständen ihre kinetische Relativenergie mit der Energie eines zufällig dazutreffenden Lichtquants zur Bildung eines angeregten *Moleküls* zusammenfügen können. Der in dieser Arbeit untersuchte Vorgang ist hiervon verschieden: Aus dem Hg He-Kontinuum wird indirekt geschlossen, daß kinetische Energie und Lichtquant auch ohne Molekülbildung zur Anregung eines *Atoms* zusammenwirken können. Hierbei ist nur von der Möglichkeit des Vorgangs die Rede; eine andere Frage ist, ob die Wahrscheinlichkeit dieser Molekülanregung oder dieser Atomanregung sehr gering ist.

II. *Allgemeines über das Zusammenwirken mehrerer Energiequellen.* Im folgenden seien die Fälle zusammengestellt, bei denen ein Zusammenwirken mehrerer Energiequellen in einem Anregungs-

vorgang nachweisbar ist. Mit gleichem Recht könnten wir natürlich nach dem umgekehrten Vorgang fragen, der Aufteilung der Anregungsenergie in mehrere Energieanteile. Als Energiearten kommen Strahlung, kinetische Relativenergie und schließlich auch Anregungsenergie selbst in Betracht.

1. Das einfachste sind die Fälle des Zusammenwirkens von Anregungsenergie und Strahlung, in denen das Atom oder Molekül in sich selbst einen Energievorrat besitzt, der die Erreichung eines höheren Anregungszustandes ermöglicht, z. B. die stufenweise Anregung von Atomen nach Füchtbauer* oder die Lichtabsorption durch stark schwingende Moleküle.

2. Für das Zusammenwirken von Anregungsenergie und kinetischer Relativenergie bietet die sensibilisierte Fluoreszenz ein Beispiel. Ein angeregtes Atom kann, wie Cario und Franck** nachwiesen, seine Anregungsenergie im Stoß zweiter Art auf ein fremdes Atom übertragen. Ein Überschuß der Anregungsenergie kann sich — unter Wahrung des Impulssatzes — beim Stoß in kinetische Energie verwandeln, ein Fehlbetrag andererseits aus der kinetischen Energie gedeckt werden. Beide Vorgänge sind experimetell bewiesen. Für das Folgende ist wichtig, daß der Vorrat an kinetischer Relativenergie in diesem Falle nachweisbar Energie ebensowohl aufnehmen wie abgeben kann.

3. Das Zusammenwirken von Strahlung und kinetischer Relativenergie zur Anregung von Molekülen folgt durch Umkehrung des Elementarvorgangs aus Blacketts und Francks Theorie des Wasserstoffkontinuums. (Dieser Vorgang läßt sich als ein Extremfall von Lichtabsorption durch stark schwingende Moleküle auffassen.) Der entsprechende Vorgang ist für die Anregung von Atomen durch die oben dargestellten Versuche nachgewiesen. Allerdings enthielt der Beweis nach Analogie der sensibilisierten Fluoreszenz die plausible Annahme, daß auch hier die stoßenden Teilchen ebensowohl kinetische Energie aufnehmen wie abgeben können. Schematisch ausgedrückt bedeutet dies: Der Versuch beweist nur den Vorgang $h\nu \rightarrow$ k. E. $+ A$. Da es vermutlich auf das Vorzeichen der kinetischen Energie im Prinzip nicht ankommt, wird auch der Vorgang $h\nu +$ k. E. $\rightarrow A$ möglich sein.

4. Schließlich ist nach Vorgängen zu fragen, in denen zwei Energiequanten der gleichen Art zur Anregung zusammenwirken. Aus dem

* C. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 635, 1920.

** G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **17**. 202, 1923.

Smekal-Ramaneffekt* läßt sich wohl eine Aussage über Anregung durch das Zusammenwirken zweier Lichtquanten in einem Elementarvorgang ableiten. In diesem Effekt handelt es sich um die Streuung eines Lichtquantes an einem Molekül oder Atom, das beim Streuungsvorgang Anregungsenergie aufnimmt, also $h\nu_1 \to h\nu_2 + A$. Der Überschuß der primären Strahlungsenergie über die vom Molekül aufgenommene Anregungsenergie wird also wiederum Strahlungsenergie. Wenn wir nur analog der vorhergehenden Betrachtung die plausible Annahme machen, daß es im Prinzip auf das Vorzeichen der sekundären Strahlungsenergie ebensowenig ankommt, wie in den vorher betrachteten Vorgängen auf das Vorzeichen der kinetischen Energie, so kommen wir zu dem Vorgang: $h\nu_1 + h\nu_2 \to A$. Das heißt, zwei Lichtquanten bewirken in einem Elementarvorgang die Anregung des Moleküls oder Atoms. Hierbei ist wiederum nicht die Rede davon, ob wir im Laboratorium die Strahlungsdichte so hoch steigern können, daß dieser Anregungsvorgang beobachtbar wird.

Im Experiment könnte man eher den umgekehrten Vorgang suchen, das ist die gleichzeitige Ausstrahlung zweier Lichtquanten, deren Summe gleich der Anregungsenergie ist. Sicher ist nur, daß dieser Vorgang nicht häufig eintritt. Sonst müßte zu jeder Spektrallinie ein nach langen Wellen anschließendes Kontinuum gehören**; und sonst könnte die Ausbeute bei Resonanzstrahlung nie 100 % betragen***. Aber damit ist die Möglichkeit des Vorgangs keineswegs ausgeschlossen, ebenso wie die Smekal-Ramanstreuung unzweifelhaft existiert, obwohl das Absorptionsvermögen der streuenden Materie für das primäre Licht in nicht allzu dicker Schicht unmeßbar klein ist.

Das Ergebnis der Arbeit ist: Aus dem Hg He-Kontinuum wird indirekt auf die Möglichkeit geschlossen, daß Anregung von Atomen durch ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung stattfindet. Aus dem

---

* A. Smekal, Naturwiss. **11**, 873, 1923; C. V. Raman, Nature **121**, 619, 1928.

** Ein solches Kontinuum müßte eine Intensitätsverteilung symmetrisch zur halben Frequenz der Spektrallinie besitzen, da zu jedem $h\nu$ das gleichzeitig emittierte, ergänzende gehört. Die Intensität müßte also, wenn sie sich überhaupt mit der Frequenz ändert, bei der halben Frequenz der Linie ein Maximum oder ein Minimum aufweisen. Obwohl das sichtbare Kontinuum des Quecksilberdampfes nach H. Volkringer (C. R. **183**, 780, 1926) sein Intensitätsmaximum bei der halben Frequenz der Resonanzlinie besitzt, ist es doch wohl als Quecksilbermolekülspektrum aufzufassen.

*** Vgl. die Zusammenstellung bei P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl., S. 38, Berlin 1928.

Smekal-Ramaneffekt wird geschlossen, daß auch ein Zusammenwirken zweier Lichtquanten ein Atom anregen kann. Weitere Fälle von Zusammenwirken werden erörtert.

Der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen schulde ich Dank für die bereitwillige Überlassung der Edelgase, der Helmholtz-Gesellschaft für die Beschaffung des Quarzgeräts.

Zusatz bei der Korrektur: S. Mrozowski berechnet in einer inzwischen erschienenen Untersuchung* auf Grund des Quecksilber-Bandenspektrums die Dissoziationsarbeit des Moleküls Hg_2 zu 15 kcal/Mol $\sim$ 0,65 Volt. Die Schwierigkeit seiner Anwendung dieser Methode liegt in der Zuordnung der Bandenkonvergenzstellen zu den Atomtermen. Solange mehrere benachbarte Atomterme existieren, und solange die Kernschwingungsserien nicht bis nahe an die Konvergenzstellen verfolgt werden können, bleibt die Zuordnung notwendig hypothetisch. Deshalb kann dieser Wert wohl nicht als sichergestellt gelten, um so mehr als auch Mrozowski keine Fehlerquellen angeben kann, durch die Koernickes Wert (1,4 kcal/Mol) so weitgehend gefälscht sein könnte. Eine andere Schwierigkeit in Mrozowskis Deutung liegt wohl darin, daß er die Bande 2540 der gleichen Kernschwingungsserie zuordnet, wie die Absorptionsserie, die in der Gegend 2240 konvergiert. Wenn auch das Auftreten von zwei weit voneinander entfernten, intensiven Gebieten einer Kernschwingungsserie nach Condon verständlich ist, so bleibt doch zu erklären, weshalb in Absorption zwar die Bande 2540 sehr intensiv, gar nicht aber der nach kurzen Wellen anschließende Bereich auftritt. Mrozowskis Auffassung, daß die in der Mischung Quecksilber-Edelgas auftretenden neuen Bandenspektren Quecksilbermolekülen Hg_2 zuzuordnen sind, macht nicht verständlich, weshalb Edelgaszusatz zur Entstehung der Banden notwendig ist. Auch ist nach dieser Auffassung nicht leicht die charakteristische Verschiedenheit der bei Argonzusatz und der bei Kryptonzusatz auftretenden Banden zu erklären.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, September 1928.

---

* ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Bemerkung über die Reichweite von Atomtrümmern.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1928.)

Für den Fall, daß das zertrümmernde α-Teilchen durch den zertrümmerten Atomkern eingefangen wird, lassen sich einfache Energieimpulsbetrachtungen anstellen. Diese liefern bestimmte Aussagen über die Reichweite der H-Teilchen in Abhängigkeit von derjenigen der α-Teilchen. Diese Folgerungen scheinen nur beim Stickstoff zuzutreffen, in Übereinstimmung mit Versuchen von Blackett.

Die erzwungene Kernumwandlung durch α-Strahlenbombardement ist für den Fall des Stickstoffs von Blackett photographisch nach der Wilsonschen Nebelmethode untersucht worden*. Auf keiner der erhaltenen Aufnahmen war eine Spur des α-Teilchens nach dem Stoß erkennbar, woraus Blackett schloß, daß das α-Teilchen sich an den umgewandelten Atomkern anlagert**. Unter der Annahme, daß dies zutrifft, läßt sich die maximale und minimale Reichweite der ausgestoßenen H-Teilchen in Abhängigkeit von der α-Strahlreichweite berechnen und mit der Erfahrung vergleichen.

Es seien m, v, μ, φ, M, V die Massen und Geschwindigkeiten des ursprünglichen α-Teilchens, des ausgelösten H-Teilchens und des umgewandelten Atomkerns (M ist also, in relativen Atomgewichten gerechnet, um $4 - 1 = 3$ größer als die ursprüngliche Kernmasse). Die Impulse seien

$$p = mv, \quad \pi = \mu\varphi, \quad P = MV.$$

Das „Impulspolygon" ist in diesem Falle ein Dreieck OAB (Fig. 1), von welchem bei vorgegebener α-Geschwindigkeit nur der eine Eckpunkt A veränderlich ist, und dieser wird durch den Energiesatz auf eine Kurve gezwungen, welche sich leicht angeben läßt. Bezeichnet nämlich Q die „Energietönung" des Umwandlungsprozesses, d. h. den Überschuß der kinetischen Energie des H-Teilchens und des umgewandelten Kernes zusammen über die Anfangsenergie des α-Teilchens, so lautet der Energiesatz:

$$\frac{\pi^2}{2\mu} + \frac{P^2}{2M} = \frac{p^2}{2m} + Q.$$

---

* P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. **107**, 349, 1925. Siehe auch schon W. D. Harkins und R. W. Ryan, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2095, 1923; W. D. Harkins, ZS. f. Phys. **50**, 97, 1928.

** Auf die Möglichkeit solcher Prozesse hatten bereits Rutherford und Chadwick, sowie Kirsch und Pettersson hingewiesen.

Hierin führe man die rechtwinkligen Koordinaten $(x\,y)$ von A ein durch

$$\pi^2 = x^2 + y^2, \quad P^2 = (p - x)^2 + y^2.$$

Dann erkennt man leicht, daß diese Gleichung als geometrischen Ort für den Punkt A einen Kreis ergibt, dessen Mittelpunkt auf der x-Achse liegt, und zwar im Abstand

$$a = \frac{\mu}{M + \mu} p \tag{1}$$

vom Anfangspunkt 0; der Radius des Kreises (r) ist gegeben durch

$$r^2 = \frac{M\mu}{M + \mu}\left(\frac{1}{m} - \frac{1}{M + \mu}\right)p^2 + \frac{2\,M\mu}{M + \mu} Q. \tag{2}$$

Damit wird der Maximal- und Minimalimpuls des H-Teilchens

$$\pi_{\max,\,\min} = a \pm r. \tag{3}$$

Die Reichweite R_α eines α-Teilchens, ausgedrückt durch seine Masse, Geschwindigkeit und Ladung (e), läßt sich schreiben:

$$R_\alpha = C\frac{m v^3}{e^2} = C\frac{p^3}{m^2 e^2}. \tag{4}$$

Hierin ist die Abhängigkeit von der Masse und Ladung des Teilchens aus der Bohrschen Bremstheorie entnommen, dagegen die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, welche sich nach dieser Theorie etwas kompliziert darstellt, einfach aus der Erfahrung („Geigersche Regel"). Für das H-Teilchen gilt entsprechend, wenn ε seine Ladung bezeichnet,

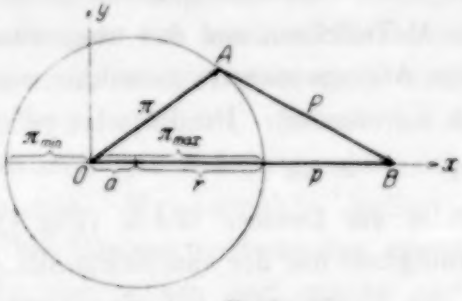


Fig. 1.

$$R_H = C\frac{\pi^3}{\mu^2 \varepsilon^2}$$

mit demselben Wert der Konstanten C. Diese Darstellung hat sich vollkommen bewährt bei der Berechnung der Reichweite von H-Teilchen, welche durch α-Strahlen aus Wasserstoff ausgelöst werden*. Die Gleichung (3), in Reichweiten umgeschrieben, lautet damit:

$$R_{\max,\,\min} = R_\alpha\left(\frac{m e}{\mu \varepsilon}\right)^2\left[\frac{\mu}{M + \mu} \pm \sqrt{\frac{M\mu}{M + \mu}\left(\frac{1}{m} - \frac{1}{M + \mu} + \frac{2\,Q}{p^2}\right)}\right]^3. \tag{5}$$

Man pflegt Q auszudrücken in Bruchteilen ϱ der Energie eines α-Teilchens von einer bestimmten Normalreichweite R_0 (z. B. $R_0 = 7$ cm,

* Vgl. C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 499, 1914; J. Chadwick und E. S. Bieler, ebenda **42**, 923, 1921.

d. i. die Reichweite der RaC-Strahlen). Bezeichnet also p_0 den zu dieser Reichweite gehörigen α-Impuls, so ist

$$Q = \varrho \frac{p_0^2}{2m},$$

$$\frac{2Q}{p^2} = \frac{\varrho}{m}\left(\frac{p_0}{p}\right)^2 = \frac{\varrho}{m}\left(\frac{R_0}{R_a}\right)^{2/3}$$

nach (4). Mit $m = 4$, $\mu = 1$ und $|e/\varepsilon| = 2$ wird schließlich

$$R_{\max,\min} = 64 R_a \left[\frac{1}{M+1} \pm \sqrt{\frac{M}{M+1}\left\{\frac{1}{4} - \frac{1}{M+1} + \frac{\varrho}{4}\left(\frac{R_0}{R_a}\right)^{2/3}\right\}}\right]^3. \quad (6)$$

Nach dieser Gleichung ist die Fig. 2 für Stickstoff gezeichnet. Der Parameter ϱ ist so gewählt, daß die Kurve die Beobachtungspunkte möglichst gut aufnimmt, nämlich $\varrho = -0{,}13$ für $R_0 = 7$ cm. Dies ist der schon von Rutherford und Chadwick* geschätzte Wert, während Blackett** aus seinen Wilsonphotogrammen, offenbar mit erheblicher Unsicherheit, Werte zwischen $+0{,}02$ und $-0{,}32$, im Mittel $-0{,}19$ entnimmt. Der erste eingetragene Beobachtungspunkt entstammt einer vom Verfasser gemeinsam mit H. Fränz angestellten Untersuchung mit α-Strahlen von Polonium***, die übrigen Punkte sind den von Rutherford und Chadwick* mitgeteilten Kurven entnommen. Man sieht, daß sich eine sehr befriedigende Anpassung an die Beobachtungsergebnisse erzielen läßt. Der einzige für $R_{\min}$ eingetragene Punkt bezieht sich auf die von Rutherford und Chadwick gemessene Rückwärtsreichweite. Diese Messung erfolgte in der Weise, daß die Stickstofffolie unmittelbar hinter die α-Strahlenquelle gebracht wurde, daher kamen Emissionswinkel von 90 bis 180° gegen die α-Strahlrichtung zur Auswirkung, und die gemessene Reichweite entspricht nicht ganz unserer Minimal-

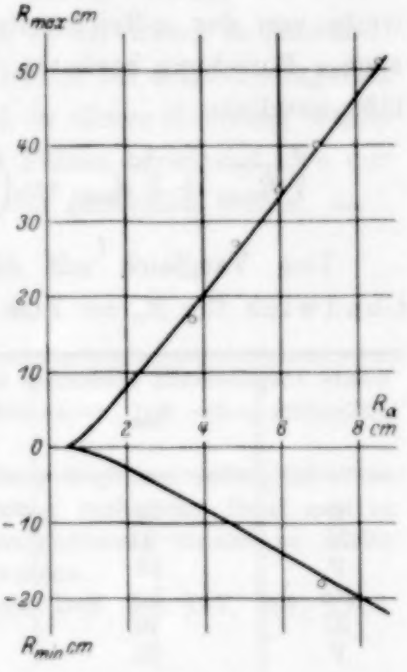


Fig. 2.

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921; **44**, 417, 1922.

** a. a. O.

*** W. Bothe und H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.

reichweite*, sondern ist etwas größer als diese (vgl. Fig. 1). Dies dürfte mit ein Grund sein, weshalb dieser Punkt in der Fig. 2 etwas zu tief liegt.

Die entsprechenden Überlegungen für den Fall des Aluminiums führen zu dem Ergebnis, daß es hier ganz unmöglich ist, auch nur annähernde Übereinstimmung der wirklichen H-Reichweiten mit der Gleichung (6) zu erreichen, selbst wenn man berücksichtigt, daß es hier viel schwieriger ist, aus dem Verlauf der Absorptionskurve der H-Teilchen auf eine definierte Reichweite zu schließen**. Die gemessenen Reichweiten nehmen viel zu rasch mit der α-Reichweite ab. Auffällig ist auch schon, daß der Charakter der Absorptionskurven der H-Strahlen beim Aluminium ein ganz anderer ist als beim Stickstoff.

Für andere umwandelbare Elemente fehlt es bislang noch an ausreichenden experimentellen Daten über die Abhängigkeit der H-Reichweite von der α-Reichweite. Dagegen läßt sich aus (5) bzw. (6) eine andere Beziehung herleiten, welche sich wenigstens qualitativ nachprüfen läßt, nämlich:

$$\sqrt[3]{R_{\max}} + \sqrt[3]{R_{\min}} = \left(\frac{m\,e}{\mu\,\varepsilon}\right)^{2/3} \frac{2\,\mu}{M+\mu} \sqrt[3]{R_\alpha} = \frac{8}{M+1} \sqrt[3]{R_\alpha}. \qquad (7)$$

Den Vergleich mit den Beobachtungen von Rutherford und Chadwick für $R_\alpha = 7$ cm zeigt die folgende Tabelle. Hierzu ist zu

	$R_{\max}$	$-R_{\min}$	$\sqrt[3]{R_{\max}} + \sqrt[3]{R_{\min}}$	
			exper.	theor.
B	58	38	0,50	1,02
N	40	18	0,80	0,85
F	65	48	0,38	0,67
Na	58	36	0,56	0,57
Al	90	67	0,42	0,49
P	65	49	0,35	0,44

bemerken, daß für die $R_{\min}$ (welche übrigens in allen Fällen negativ sind) die gemessenen Rückwärtsreichweiten eingesetzt wurden; diese sind, wie oben bereits bemerkt, ihrem Betrag nach größer als $R_{\min}$, so daß die „experimentellen" Werte des Ausdrucks (7) etwas zu klein ausfallen müssen. Immerhin sollte man erwarten, den theoretischen Gang mit dem Atomgewicht in diesem Ausdruck wiederzufinden, wenn die Grundlagen

* Vgl. G. Kirsch, Phys. ZS. **26**, 379, 1925.

** E. Rutherford und J. Chadwick, a. a. O.

der Berechnung zutreffen. Von einem solchen Gange ist aber nichts zu bemerken. Ungefähre Übereinstimmung in den Zahlenwerten zeigt sich außer beim Stickstoff, wo es nach dem Obigen zu erwarten ist, noch beim Natrium und Aluminium. Bei Al muß die Übereinstimmung nach dem Obigen als Zufall angesehen werden, so daß von den aufgeführten Elementen nur noch beim Na die Möglichkeit besteht, daß die Umwandlung in derselben Weise wie beim Stickstoff erfolgt.

Insgesamt liefern die obigen Überlegungen unabhängige Bestätigungen für die Annahme Blacketts, daß das zertrümmernde α-Teilchen sich an den Rest des Stickstoffkerns anlagert. Gleichzeitig wird aber wahrscheinlich gemacht, daß der Stickstoff in dieser Beziehung eine Sonderstellung unter den bisher genauer untersuchten Elementen einnimmt (vielleicht Natrium ausgenommen)*. Die einzige nicht direkt bewiesene Grundlage dieser Schlußweise ist, daß die Energietönung des Umwandlungsprozesses konstant ist**. Bei den spontanen α-Umwandlungen ist dies sicher der Fall und daher wohl auch bei den erzwungenen Umwandlungen höchst wahrscheinlich. Zweifel in dieser Richtung wären allerdings in solchen (bisher nicht bekannten) Fällen berechtigt, wo der Atomkern einzelne Elektronen aufnehmen oder ausstoßen würde, nach Analogie der spontanen β-Umwandlungen***.

Charlottenburg, August 1928.

---

* Daß Stickstoff, als das einzige zertrümmerbar befundene Element mit einem Atomgewicht $4n + 2$, irgendwie ausgezeichnet sein sollte, hat schon frühzeitig Rutherford ausgesprochen.

** Falls etwa eine γ-Strahlung die Umwandlung begleiten sollte, ist diese natürlich nicht in der oben definierten Energietönung enthalten. Setzt man in diesem Falle Konstanz der gesamten $(H + \gamma)$-Energietönung voraus, so müßte die γ-Strahlung als monochromatisch angenommen werden.

*** Vgl. C. D. Ellis nnd W. A. Wooster, Proc. Roy. Soc. **117**, 109, 1927.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Greifswald.)

Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit von Kohle.

Von **O. v. Auwers** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1928.)

Es wird versucht, die Frage nach dem Einfluß verschiedener Gase auf die lichtelektrische Empfindlichkeit (l. E.) von Kohle zu klären und Aussagen über den Sitz der l. E. im Gas-Kohlesystem zu machen. Dabei wird festgestellt, daß die Anwesenheit von Gasen für die l. E. von ausschlaggebender Bedeutung ist, daß jedoch bei Kohle die Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Gase (Wasserstoff, Sauerstoff, Luft) gering sind. Als mutmaßlicher Sitz der l. E. werden innerhalb des Trägers liegende Gasschichten angenommen.

Einleitung. Unter den Arbeiten über die lichtelektrische Empfindlichkeit des letzten Jahrzehntes, die sich nicht mit den lichtelektrischen Leitfähigkeiten in Kristallen, sondern mit der lichtelektrischen Auslösung von Elektronen aus Oberflächen befassen, lassen sich zwei deutlich getrennte Gruppen unterscheiden. Eine, deren Grundlagen rein physikalisch genannt werden könnten, und eine andere, mehr chemisch orientierte. Während die erste auf dem experimentell von Lenard, theoretisch von Einstein begründeten $h\nu$-Gesetz beruht und entsprechend befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung gezeigt hat, finden sich in der zweiten, die in erster Linie von der meist chemisch bedingten Beschaffenheit der Oberflächen abhängt, noch zahlreiche Widersprüche unter den Ergebnissen verschiedener Beobachter, ohne daß man deshalb die einen oder die anderen Tatsachen anzweifeln könnte.

So sieht z. B. F. Krüger* auf der einen Seite in der l. E. der Metalle nichts anderes als den „Röntgen"-Effekt des Wasserstoffs (oder anderer gelöster Gase) — eine Auffassung, die energetisch gut begründet ist und die schon früher** herangezogenen Beziehungen der l. E. zur Spannungsreihe der Metalle weiter ausbaut —, während andere Autoren*** an die Realität der l. E. der reinen, vollkommen entgasten Metalle im sichtbaren Licht glauben. Gesichert und allen sauberen, mit zerlegtem Licht ausgeführten Untersuchungen gemeinsam ist die Erkenntnis, daß mit der Änderung der l. E. eine Änderung der roten Grenze Hand in

* Vgl. z. B. W. Espe, Diss. Greifswald 1924, S. 53.
** F. Krüger, ZS. f. Elektrochem. **22**, 365, 1916.
*** Vgl. z. B. E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **44**, 535, 1927.

Hand geht. Daraus glaubt E. N. Gapon (l. c.) u. a. den Schluß auf die Realität der l. E. der Metalle im sichtbaren Licht ziehen zu dürfen, was jedoch angesichts der mit der Voltaspannungsreihe Hand in Hand gehenden verschiedenen Wasserstoffaffinität der untersuchten Metalle zweifelhaft ist, da man auch hier den beobachteten Tatsachen mit den Anschauungen von F. Krüger (l. c.) ohne Zwang gerecht werden kann. Angemerkt sei jedoch, daß auch R. Suhrmann*, der im allgemeinen die Wichtigkeit der Gase stark betont, bei gut entgastem Silber einen Einfluß von Sauerstoff auf die l. E. nicht finden kann, obwohl sich Sauerstoff in Ag gut lösen soll**.

Dabei scheint es notwendig zu sein, einmal darauf hinzuweisen, daß der Schluß von der Konstanz der l. E. ausgeglühter Metalle auf die l. E. des „reinen" Metalls doch wohl anfechtbar ist, da wir trotz verbesserter Vakuumtechnik von wirklich gasfreien Zuständen der Metalle selbstverständlich noch weit entfernt sind. Der Gasdruck im Innern eines Metalls hängt von dem Druck außen und von der Temperatur ab; in vielen Fällen nimmt die Löslichkeit von Gasen in Metallen, wie u. a. A. Sieverts*** gezeigt hat, mit steigender Temperatur zu, weil die thermisch erweiterten Kristallgitter mehr Gasatome in die Gitterlücken einzulagern imstande sind. Im Hochvakuum kehren sich die Verhältnisse allerdings insofern um, als sich die Gasabgabe bei höheren Temperaturen wegen der größeren Lösungsgeschwindigkeit trotz eventuell größeren Lösungsvermögens rascher vollzieht als bei tiefen Temperaturen, doch wird man trotzdem auch bei hohen Temperaturen wegen des in den meisten Fällen steigenden Lösungsvermögens niemals im lichtelektrischen oder gar physikalischen Sinne völlige Gasfreiheit erreichen können.

Eine andere wesentliche Schwierigkeit für die Deutung des lichtelektrischen Austritts von Elektronen aus Oberflächen liegt in der Zwiefältigkeit der Gassorption**** selbst, bei der oberflächliche Adsorption und Absorption im Innern, die einer Lösung gleichkommt, nebeneinander existieren und gleichzeitig eine Rolle spielen. Dazu kommt, daß nach

---

* R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.

** Nach A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. **60**, 129, 1907, ist die Löslichkeit von O_2 in Ag nur gering.

*** Derselbe l. c., ZS. f. Elektrochem. **16**, 707, 1910; derselbe und W. Krumbhaar, ZS. f. phys. Chem. **74**, 277, 1910.

**** Wir benutzen an manchen Stellen nach J. Mc Bain (Phil. Mag. **18**, 916, 1909; ZS. f. phys. Chem. **68**, 471, 1910) den neutralen Begriff „Sorption", wenn wir sowohl Ad- wie Absorption ins Auge fassen oder eine Entscheidung, welche von beiden Arten der Bindung in Frage kommt, nicht treffen wollen.

Arbeiten von McBain*, J. F. Homfray**, J. Firth*** u. a. Adsorption und Absorption ihrem verschiedenen Wesen entsprechend ganz verschieden auf Druck- und Temperaturänderungen reagieren. Während die Adsorption auf der Oberfläche eines Körpers rasch ihr Gleichgewicht findet — rasch entsteht und leicht zerstört werden kann —, braucht die Absorption als Lösung viele Stunden, um ein gestörtes Gleichgewicht wiederzufinden. Dementsprechend kann man adsorbierte Gase durch plötzliche Druckveränderung von außen verhältnismäßig leicht und rasch beseitigen; gegen die gelösten, absorbierten Gase hilft dagegen oft stundenlanges Glühen und Evakuieren wenig. Daran, daß die komplexe Erscheinung der Sorption entscheidend auf die l. E. einwirkt, bestehen heute wohl bei keinem Forscher mehr Zweifel. Finden sich doch die theoretischen und experimentellen Schwierigkeiten **** der Gassorptionsversuche immer wieder in gesteigertem Maße bei allen lichtelektrischen Versuchen† wieder, nicht zuletzt mit ihrer Zwiespältigkeit in Ad- und Absorption. Aus neuerer Zeit ist auf die Arbeiten von Suhrmann (l. c.) und L. A. du Bridge†† hinzuweisen, deren Versuche an Platin übereinstimmend zeigen, daß ad- und absorbierte Gase lichtelektrisch entgegengesetzt wirken. Bemerkenswert dabei ist, daß die Entgasung Hand in Hand mit einem Wandern der roten Grenze zu kürzeren Wellen geht, daß also der Austritt der zuletzt ausgelösten Elektronen mehr Energie erfordert als die der ersten, obwohl man annehmen muß, daß es sich bei lang dauernden Versuchen schließlich nicht mehr um den Unterschied zwischen ad- und absorbierten Atomen handelt, sondern nur noch um letztere. Der Grund hierfür kann wieder mit F. Krüger (l. c.) in der parallel gehenden Änderung der Voltapotentialdifferenz gesucht werden, die den Addenten p in der Gleichung $eV = \nu h - p$ bestimmt.

Aus kürzlich veröffentlichten Messungen glaubt H. Klumb††† den Schluß ziehen zu dürfen, daß die l. E. nur von der Grenzschicht Metall-Vakuum, nicht aber von dem im Innern gelösten Gas abhängt. Dem stehen die besten Arbeiten aus der Schule von Hallwachs und

---

* J. McBain, l. c.

** J. F. Homfray, ZS. phys. Chem. **74**, 129, 687, 1910.

*** J. Firth, ebenda **86**, 244, 1914.

**** Vgl. z. B. M. Polanyi, ZS. f. Elektrochem. **26**, 370, 1920; **28**, 110, 1922; A. Eucken, ebenda **28**, 6, 1922.

† Literatur von 1914—1922 bei G. Wiedmann, Hb. d. Rad. u. El. **19**, 112, 1922.

†† L. A. du Bridge, Phys. Rev. (2) **29**, 451, 1927.

††† H. Klumb, ZS. f. Phys. **47**, 652, 1928.

ungefähr die ganze Literatur über die Gassorption in festen Körpern entgegen. Soweit aus den mitgeteilten Daten Klumbs zu entnehmen ist, scheinen seine Versuchsdauern zu kurz zu sein, um Diffusionsvorgänge beobachten zu können, die Sende und Simon* beachten und beherrschen gelehrt haben. Auf einen weiteren Gesichtspunkt werden wir weiter unten zurückkommen.

Experimenteller Teil. Aus zwei Gründen könnte man hoffen, die zweifellos komplizierten Verhältnisse des Einflusses der Gasbeladung auf die l. E. leichter zu übersehen, wenn man Kohle statt Metaller verwendet: einmal wegen Vermeidung von Metallen, so daß der Einfluß der Gase bei dem — angeblich geringen — Kohleeffekt prozentual stärker ins Gewicht fällt, und zweitens, weil sich die Gase durch Kohle in ganz anderem Maße als durch die meisten Metalle, wie Platin u. a., verdichten lassen, so daß man fast hoffen könnte, die reinen Gaseffekte zu fassen, wobei die Kohle als „neutraler" Träger dient.

Besonders günstig müßten sich die Verhältnisse bei tiefen Temperaturen gestalten, da man bei diesen in der Kohle hohe Gaskonzentrationen auch dann aufrechterhalten kann, wenn der umgebende Versuchsraum bestes Vakuum zeigt. Außerdem bieten die Sorptionsverhältnisse der Kohle den Vorteil, daß man ad- und absorbierte Teile leicht trennen kann, so daß man eine Entscheidung über den Sitz der wirksamen Gase erwarten darf.

Dementsprechend veranlaßte Professor F. Krüger den Verfasser vor einer Reihe von Jahren, den Einfluß verschiedener Gasbeladungen auf die l. E. von Kohle zu untersuchen**.

Apparatur. Als Untersuchungsraum diente eine Glaskugel von 30 cm Durchmesser, in die das Licht einer Hg-Quarzlampe unter 45° zur Oberfläche der im Mittelpunkt befestigten Kohle durch ein Quarzfenster eintrat. Der belichteten Kohle gegenüber befand sich in etwa 4 mm Abstand ein Elektronenfänger aus Aluminium, dessen aufgebogene Ränder der Kohle bis auf etwa 2 mm nahe kamen (Fig. 1). Der Elektronenfänger war, ganz in Bernsteinfassungen und elektrostatisch geschützt, über einen Krügerwiderstand von 10^9 bis $10^{11}\,\Omega$, je nach der notwendigen Empfindlichkeit, mit der Erde verbunden, während sich die Kohle bei den meisten Meßreihen auf einem Beschleunigungspotential von

* M. Sende und H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921.

** Später, nach Abschluß des experimentellen Teils dieser Arbeit, haben A. Predwoditelew und G. Joffe dasselbe Problem bearbeitet, ZS. f. Phys. **38**, 280, 1926.

7,5 bis 8 Volt befand. Die Nadel eines Hoffmannelektrometers war mit dem der Erde abgewandten Ende des Krügerwiderstandes verbunden, so daß der Spannungsabfall, den der fließende lichtelektrische Strom am Widerstand hervorrief, gemessen wurde. Die Duanten des Hoffmannelektrometers befanden sich auf entgegengesetztem Potential von ± 36 Volt.

Das Kohleplättchen war anfänglich an der Antikathode einer ehemaligen Röntgenröhre befestigt, um es durch Abkühlung durch flüssige Luft stark mit den in den Versuchsraum eingelassenen Gasen beladen zu können (Fig. 2). Dementsprechend erfolgte die Entgasung anfangs mittels indirekter Heizung durch Wärmeleitung von einem an der Rückseite an-

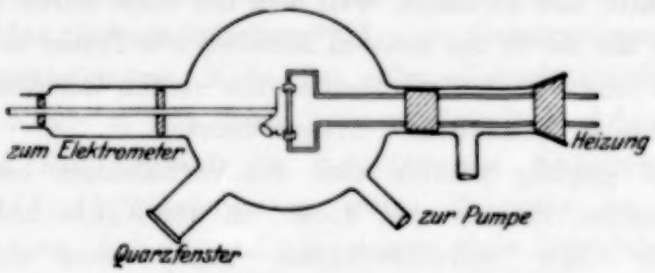


Fig. 1. Versuchsrohr, zweite Ausführung.

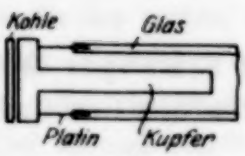



Fig. 2.
Kathode des Versuchsrohrs, erste Ausführung.

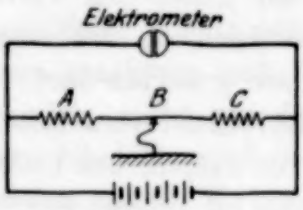


Fig. 3.
Kompensationsschaltung des Hoffmannelektrometers.

gebrachten Kupferdorn aus, der durch einen übergeschobenen Ofen zu heller Glut gebracht werden konnte. Die Schwierigkeiten, die die Platinglasschmelzstelle bereitete, die trotz hoher Temperaturen dem Überdruck einer Atmosphäre standhalten mußte, waren so groß, daß sie später zur Aufgabe dieser Konstruktion zwangen. Einerseits mußte damit auf die Abkühlung der Kohle auf tiefe Temperaturen verzichtet werden, so daß die Beladungen mit Gasen nur bei Zimmertemperaturen erfolgten, andererseits konnten beim gleichzeitigen Übergang zur Heizung der Kohle durch Stromdurchgang alle überflüssigen Metallteile vermieden werden, indem die Stromzuführungen gleichzeitig als Halter der Kohle ausgebildet wurden. Wir werden hierauf weiter unten zurückkommen.

Das Vakuum wurde durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Quarzglas aufrechterhalten und mit einem Mc Leodmanometer abgelesen, dessen Skale durch die Gleichung $p = 8{,}6 \cdot 10^{-6} h^2$ gegeben war, wenn p der Druck in Millimeter Hg und h die Länge der in der Kapillaren eingeschlossenen Luftsäule in Millimetern war.

Methode. Gemessen wurde nach einer Nullmethode, indem die entstehenden Ausschläge durch Änderung der Duantenspannung kompensiert wurden (Fig. 3). Auf diese Weise war es möglich, trotz sehr verschiedener Größenordnung der Ausschläge strenge Proportionalität ohne jede Korrektionen zu behalten. A und C in Fig. 3 waren Präzisionsstöpselwiderstände, B ein kalibrierter Meßdraht. Die Nullstellung des Elektrometers wurde mit einem Gehlhoffschen Autokollimationsfernrohr geprüft und die Ausschläge gemäß Fig. 3 in Ohm gemessen. Die Empfindlichkeit der gesamten Anordnung betrug etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Volt pro Skalenteil.

In bezug auf die Sorptionsverhältnisse kam es nach dem früher Gesagten in erster Linie darauf an, die Wirkung ad- und absorbierter Gase klar zu trennen. Um dies zu erreichen, wurden Druck und Temperatur in weiten Grenzen variiert. Beladen wurde mit Wasserstoff, Sauerstoff und Luft.

Die Kohleplättchen wurden aus Kokosnußschalen selbst hergestellt. Sie zeigten einen spiegelnden muschligen Bruch. Nach J. Firth* ist aus Schalen hergestellte Kohle viel wirksamer als die aus dem Fleisch der Kokosnuß gewonnene; dementsprechend wurden diese vorgezogen, obwohl es Schwierigkeiten machte, hinreichend große ebene Plättchen aus ihnen herauszuarbeiten. Es wurden auch Versuche gemacht, aus pulverisierter Tierkohle und Rinderblut, die nach Hempel und Vater** wirksamer als Kokoskohle sein soll, auf mechanischem Wege Plättchen zu pressen, doch mißlang dies mangels hinreichend hoher Drucke.

Ebenso machte das Entgasen der Kohle wegen der ungeheuren Gasmengen lange Zeit recht große Schwierigkeiten. Alle Methoden des Elektronenbombardements erwiesen sich wegen der zu rapiden Druckänderungen, die trotz der weiten Rohre der Apparatur und der verwandten zweistufigen Pumpe von Hanff und Buest nicht zu vermeiden waren, als zu betriebsunsicher, da Lichtbogen oder andere Störungen trotz vorgeschalteter Begrenzungswiderstände immer wieder Zerstörungen verursachten. Ebensowenig wirksam waren die oben erwähnten

* J. Firth, l. c.

** W. Hempel und G. Vater, ZS. f. Elektrochem. 18, 724, 1912.

indirekten Heizversuche durch Wärmeleitung, die deshalb bald aufgegeben werden mußten. Wie bei den meisten lichtelektrischen Arbeiten, erwies sich auch hier das Ausglühen durch Joulesche Wärme im Vakuum als das betriebssicherste und sauberste Mittel zur Regulierung der Sorptionsverhältnisse der Kohle. Die Kohleplättchen wurden von Kupferbacken gehalten. Die Zuleitungen waren gleichzeitig die Träger der Kathode. Der besseren Kühlung des Schliffes wegen — es wurden bis zu 23 Amp. zum Ausglühen verwandt — war dieser hohl aus Metall und wurde dauernd von Wasser durchflossen. Die gesamte Kühlwassermenge mußte isoliert werden und wurde durch eine Kapselpumpe in Umlauf versetzt. Die Wärmeabgabe des Kühlwassers konnte ohne Isolationsstörungen durch eine gläserne Kühlschlange erfolgen. Zur Vermeidung von Fettdämpfen war zwischen Schliff und Versuchsraum noch ein wassergekühlter Metallpfropfen zwischengeschaltet; der Raum zwischen diesem und dem Schliff stand in unmittelbarer Verbindung mit der Pumpe.

Versuchsergebnisse. Zunächst wurden nur die Entgasungsvorgänge untersucht, da Gasbeladungen mit einem spezifischen Gas so lange sinnlos gewesen wären, als man nicht „völlige“ Entgasung erzwingen konnte und Klarheit über die Sorptionsverhältnisse der Restgase und ihren Einfluß auf die l. E. gewonnen hatte und Mittel und Wege kannte, reproduzierbare „gasfreie“ Zustände herzustellen. Dabei verstehen wir unter „gasfrei“ nur den mit heutigen Mitteln erreichbaren Zustand maximaler Gasarmut und sind uns dabei bewußt, daß dies weder allgemein physikalisch noch speziell lichtelektrisch die Mitwirkung von restlichen Gasatomen ausschließt.

Im nachfolgenden seien aus den etwa 200 angestellten Meßreihen nur einzelne typische Beispiele, die für unsere Schlußfolgerungen wichtig sind, wiedergegeben. Anfänglich waren die Ergebnisse recht unübersichtlich. Doch änderte sich das mit der Beherrschung der Gasverhältnisse durch die direkte Heizung deutlich. Druckverminderung durch Abpumpen hatte anfänglich fallende l. E. zur Folge; Ausglühen rief dagegen eine Steigerung hervor, einerlei, in welchem Sinne sich der Druck dabei änderte. Das legte den Verdacht nahe, daß die Ergebnisse trotz der niedrigen Beschleunigungsspannung von anfänglich 12 Volt durch Stoßionisation gefälscht waren, obwohl zunächst nicht einzusehen war, welcher Gasrest bei dem guten Vakuum ($\leqq 10^{-7}$ mm Hg) die Störung verursachen sollte, da der allein verdächtige Hg-Dampf ($V_i = 10{,}39$) selbstverständlich ausgefroren war. Trotzdem zeigte es sich, daß der Verdacht begründet

war, denn die Kohleplatte war auf der Pt-Antikathode mit einem dünnen Kupferring und drei Kupferklammern befestigt, auf denen sich zu Zeiten fehlenden Ausfrierens mit flüssiger Luft Hg-Dampf niederschlug. Durch Erwärmen bildete dieser sofort eine Wolke in dem engen Raum zwischen Kohle und Auffänger, die bei einer Beschleunigungsspannung von 12 Volt selbstverständlich zu Stoßionisation führen mußte, auch dann, wenn das McLeodmanometer bestes Vakuum anzeigte. Kühlte man dagegen auch diese Metallteile (vgl. Fig. 2) durch flüssige Luft, änderte sich das Verhalten sofort, da dann der niedergeschlagene Hg-Dampf zuverlässig festgehalten wurde. Deshalb wurde die Beschleunigungsspannung in Zukunft unter die Anregungsspannung des Hg erniedrigt und alle Versuche vor dieser Änderung verworfen.

Ganz anders war dagegen das Bild bei direkter Heizung, wo die überflüssige Erwärmung von Apparateteilen schon durch die veränderte Konstruktion möglichst vermieden war. Während bei äußerer Glühung die l. E. bei laufender Pumpe in 58 % der Fälle zunahm, nahm sie bei direkter Heizung in rund 90 % ab.

Betrachten wir im einzelnen die Form der Kurven, die beim Ausglühen* gewonnen wurden, können wir drei Typen herausschälen. Fig. 4 zeigt den Verlauf der l. E. nach einem kurzen kräftigen Ausglühen der Kohle bei Rotglut. Die l. E. steigt rapide, durchläuft ein Maximum und fällt dann asymptotisch im Verlauf von 1 bis 2 Stunden auf den anfänglichen niedrigen Wert. Dies Schema ergibt sich, wenn man keine Beschleunigungsspannung anlegt, sondern die Elektronen mit ihrer natürlichen Austrittsgeschwindigkeit die Oberfläche verlassen läßt.

Legt man dagegen eine Beschleunigungsspannung von — 8 Volt an, ändert sich das Bild (Fig. 5). Die l. E. nimmt zunächst rapide ab, um dann ganz allmählich einem oberen Grenzwert nahezukommen, der nach etwa 1 bis 2 Stunden erreicht wird. Dieser Prozeß verläuft insofern unabhängig vom äußeren Druck, als er auch vor sich geht, wenn man die ausgeglühten Gase nicht abpumpt, also die Kohle unter 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg stehen läßt. Doch scheint dann der Sättigungswert — gerade merklich — früher erreicht zu werden und niedriger zu bleiben (Fig. 10).

Ferner: wiederholt man den Glühprozeß ohne Beschleunigungsspannung oftmals, läßt sich das Maximum (Fig. 4) mehr und mehr herabdrücken (Fig. 6).

---

* Gemeint ist in Zukunft immer das Ausglühen durch Stromdurchgang.

Ebenso: wiederholt man den Glühprozeß bei — 8 Volt Beschleunigungsspannung, so sinkt der erreichte Grenzwert von Glühung zu Glühung (Fig. 7).

Ändert man den Druck, nachdem sich nach dem Glühen ohne Pumpe wieder eine ungefähr konstante l. E. eingestellt hat, plötzlich durch

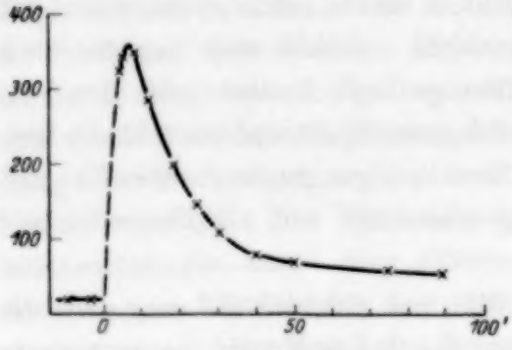


Fig. 4.
L. E. nach dem Glühen, ohne Beschleunigungsspannung.

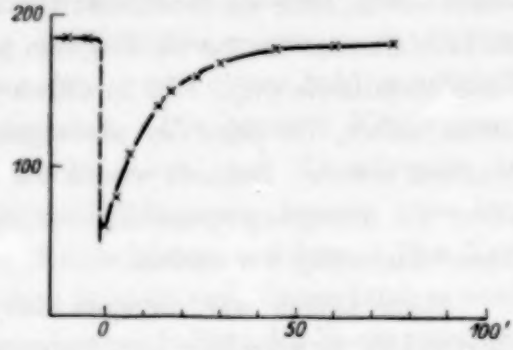


Fig. 5.
L. E. nach dem Glühen, mit 7,5 Volt Beschleunigungsspannung.

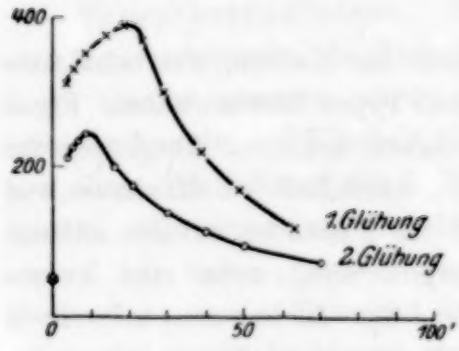


Fig. 6.
Abnahme der l. E. mit fortschreitender Entgasung, ohne Beschleunigungsspannung.

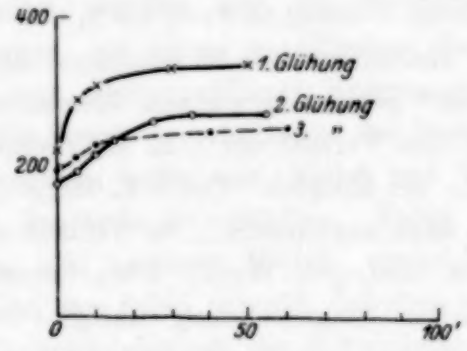


Fig. 7.
Abnahme der l. E. mit fortschreitender Entgasung, mit 7,5 Volt Beschleunigungsspannung.

scharfes Abpumpen der ausgeglühten Gase, so hat dies auf die l. E. nicht den geringsten Einfluß (vgl. z. B. Fig. 10).

Von einer Besprechung dieser Ergebnisse sehen wir zunächst ab und teilen erst die Versuche mit verschiedenen Gasbeladungen mit.

Versuche mit Wasserstoffbeladung. Vor jeder Beladung mit einem Gase wurde die Kohle durch stundenlanges Glühen bei heller Gelbglut bei ununterbrochenem Abpumpen der abgegebenen Gase nach Möglichkeit gasarm gemacht. Wir sind uns dabei durchaus bewußt, daß von einer völligen Beseitigung der Gase keine Rede sein kann, da einerseits die mit unseren Stromzuführungen erreichbaren Temperaturen 1100° C wohl nie überschritten haben, da die verwandten Kohleplättchen

aus mechanischen Gründen nicht beliebig dünn gemacht werden konnten, und andererseits Kokosnußkohle Gase wohl noch hartnäckiger festhält als Metalle. Die „Entgasung" wurde als beendet betrachtet, wenn bei abgestellter Pumpe auch nach langer Zeit keine meßbare Verschlechterung des Vakuums mehr, trotz hellster Glut, beobachtet werden konnte. Das Vakuum war selbst in diesen Fällen mit dem McLeodmanometer unmeßbar, lag also wohl stets über 10^{-7} mm Hg. Derartig vorbereitete Kohle nahm selbst H_2, das bekanntlich von Kohle am wenigsten absorbiert wird, begierig auf, so daß sich das Vakuum nach eingelassenem Gas auch ohne Pumpe wieder merklich erholte. Die Gasmengen wurden durch mehrfache Expansion von kleinen in große Glaskugeln dosiert und kamen schließlich nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung in den

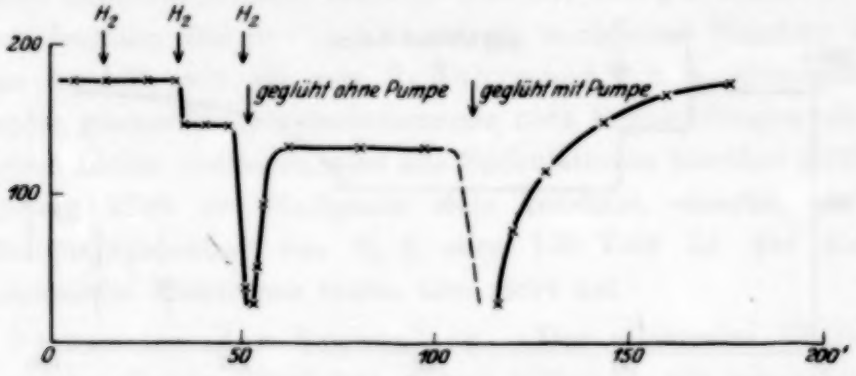


Fig. 8.
Einfluß der Wasserstoffbeladung und des Ausglühens mit und ohne Pumpe auf die l. E. von Kohle.

Versuchsraum. Beladung mit Wasserstoff ergab folgenden merkwürdigen Tatbestand: Die erste eingelassene Menge hatte gar keinen Einfluß, selbst nach Wartezeiten von 20 Minuten nicht, und obwohl der Druck im Versuchsraum 10^{-3} mm Hg betrug. Erst weitere Steigerung des Gasdruckes auf $2 \cdot 10^{-1}$ mm Hg hatte einen Einfluß, und zwar stets einen herabsetzenden (Fig. 8). Bei Ausglühen mit oder ohne Abpumpen trat die übliche Erholungskurve auf, die wieder beim Glühen mit Abpumpen erheblich höhere Werte erreichte und längere Zeit in Anspruch nahm als ohne Abpumpen. Wurden die Gase erst nach erreichtem Gleichgewicht abgepumpt, rief die Druckverminderung keinerlei Änderung der l. E. hervor. Treibt man den Wasserstoff durch wiederholtes scharfes Ausglühen wieder aus, nimmt die l. E. wieder ab, so daß man sagen kann, daß Wasserstoffbeladung nach voraufgegangener Entgasung die l. E. erhöht, wenn man von dem hemmenden Einfluß der adsorbierten Gasschichten absieht.

Versuche mit Sauerstoff. O_2 wurde in erheblich stärkerem Maße von der Kohle absorbiert. Ob kleine Mengen wie Wasserstoff keinen Einfluß ausüben, kann nicht mit Bestimmtheit behauptet werden. Jedenfalls tritt ein merklicher Einfluß viel rascher, wahrscheinlich sofort ein, schon bei Drucken von etwa $7 . 10^{-5}$ mm Hg. Steigerung des Druckes auf 10^{-2} mm Hg setzt die l. E. weiter herab (Fig. 9). Sie bleibt dann bei weiter fortschreitender Absorption des Sauerstoffs durch die Kohle und dadurch eintretender Verminderung des Druckes bei abgestellter Pumpe konstant. Ausglühen und Abpumpen führt wieder zu der bekannten Erholungskurve (Fig. 5). Im übrigen gilt in bezug auf die steigernde Wirkung des Sauerstoffs dasselbe, was am Ende des vorigen Absatzes über den Wasserstoff gesagt worden ist.

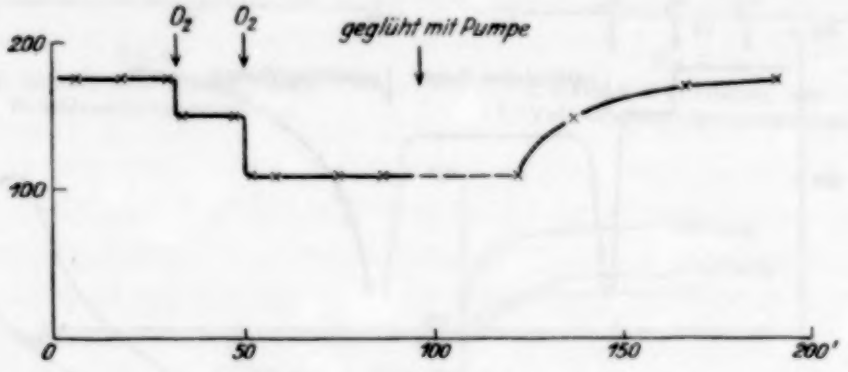


Fig. 9.
Einfluß der Sauerstoffbeladung und des Ausglühens auf die l. E. von Kohle.

Versuche mit Luft. Versuche mit Luft haben dieselben Ergebnisse gezeitigt.

1. Beladung der Kohle mit Luft verringert die l. E. zunächst.

2. Ausglühen führt zu denselben Erholungskurven wie Fig. 5.

3. Merkliche Luftdrucke im Außenraum ($2 . 10^{-4}$ mm Hg) beeinträchtigen den Erholungsprozeß weder im beschleunigenden noch im hemmenden Sinn merklich.

4. Plötzliches Abpumpen nach eingetretenem Gleichgewicht beeinflußt die l. E. nicht.

5. Im übrigen gilt für die steigernde Wirkung der Luft nach dem oben gesagten (Fig. 6 und 7) dasselbe wie für Wasserstoff und Sauerstoff.

Temperatureinflüsse. Schließlich seien noch einige Beobachtungen an der glühenden Kohle mitgeteilt. Beobachtete man die l. E. der glühenden Kohleoberfläche, konnte man auch während des Glühens

bei Belichtung die Entwicklung der l. E. nach Fig. 5 beobachten. Diese Tatsache ist bemerkenswert, da sie die Vermutung nahelegen könnte, als hänge die „Erholung" überhaupt nur von der Belichtung ab. Wir legten dieser Erscheinung anfänglich keine Bedeutung bei, da die Feldverteilungsverhältnisse während des Glühens zu unübersichtlich sind, da sich der ganze Spannungsabfall von 220 Volt über die Länge der Kohleplatte verteilt. Erst nachträglich wurde uns die — soweit wir sehen einzige — analoge Bemerkung von E. Gehrcke und L. Janicki* bekannt, die eine Erhöhung der l. E. allein durch Belichtung beobachtet haben. Dies veranlaßt uns wenigstens zur Erwähnung, wenn wir der Beobachtung, die der Deutung bei Temperatur- und Gasgleichgewicht beträchtliche Schwierigkeiten in den Weg setzt, aus den oben erwähnten Gründen unsererseits nicht allzuviel Gewicht beilegen möchten. Es wäre ja auch denkbar, daß es sich hier um ein merkliches Wandern der roten Grenze handelt, wie sie von R. Suhrmann** u. a. sichergestellt ist. Da weder genaue Temperaturmessungen noch Beobachtungen mit spektral zerlegtem Lichte vorliegen, sind alle Spekulationen hierüber müßig. Ohne Belichtung blieb der Nullpunkt stets konstant, einerlei, ob ein Beschleunigungspotential von 0, 8 oder 120 Volt an der Kohle lag. Thermionische Elektronen traten also nicht auf.

Diskussion der Ergebnisse. Der allgemeine Charakter der beobachteten Gesetzmäßigkeiten stimmt bildmäßig mit bekannten überein. Vor allem sind hier die Kurven von H. Klumb*** zu nennen. Auch die Arbeiten der Schule von Hallwachs stehen mit diesen Ergebnissen in keinem Widerspruch. Dies gilt insonderheit von den Arbeiten von Suhrmann. Trotzdem glauben wir wegen der stark abweichenden Sorptionsverhältnisse in manchen Punkten zu abweichenden Schlüssen kommen zu müssen.

Es liegt nahe und ist immer so gedeutet worden, aus dem Verlauf der Kurve in Fig. 4 auf Ermüdung durch adsorbierte Gasschichten, die die tiefer ausgelösten Elektronen abbremsen, zu schließen. Ganz besonders spricht der Umstand dafür, daß der „Ermüdungs"-Charakter von dem angelegten Beschleunigungspotential abhängt. Denn bei 8 Volt (Fig. 5) tritt eine merkliche Ermüdung erst nach sehr vielen Beobachtungsstunden, und dann auch nur sehr geringfügig auf.

---

* E. Gehrcke und L. Janicki, Ann. d. Phys. **47**, 679, 1915.
** R. Suhrmann, ebenda **67**, 43, 1922.
*** H. Klumb, l. c.

Einer derartigen Auffassung stehen jedoch zwei Schwierigkeiten im Wege. 1. Adsorbierte Gase finden, wie schon oben erwähnt*, in wenigen Minuten ihr Gleichgewicht und lassen sich leicht durch plötzliche Druckänderungen beeinflussen. Beidem widersprechen die beobachteten Tatsachen: der beobachtete Effekt entwickelt sich stets unabhängig vom Drucke im Außenraum erst nach 1 bis 2 Stunden bis zu seinem Stillstand und läßt sich durch plötzliche Druckverminderung (Fig. 10) in keiner Weise beeinflussen. Diese Beobachtung hat auch H. Klumb** gemacht, was ihn zwar veranlaßt, die Ursache der „Erholung" der l. E. nicht in der Wiederaufnahme abgegebener Gase zu sehen, aber nicht zu dem Schlusse

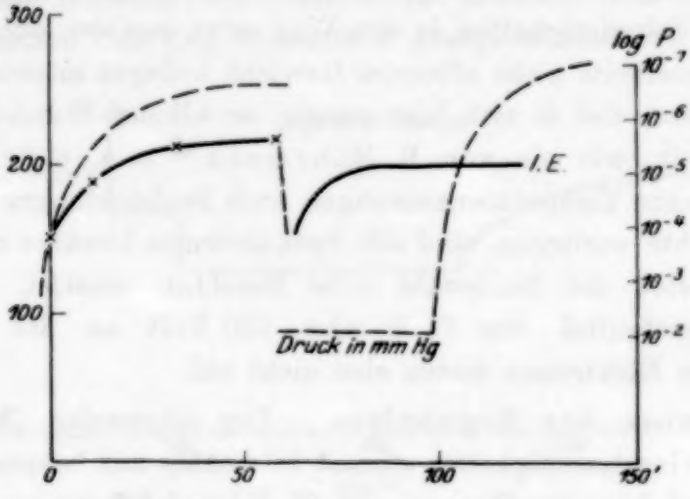


Fig. 10.

Einfluß des Drucks im Versuchsraum auf die l. E. von Kohle.

führt, daß vom Drucke abhängige Oberflächenschichten nicht das Entscheidende für den erreichten Gleichgewichtszustand sein können, wie er auch kurz zuvor die mehr ins Innere reichende Entgasung nicht als das Wesentliche der Abnahme der l. E. beim Glühen anspricht, sondern auf Grund seiner Ergebnisse mehr zu der Auffassung neigt, daß zur Erzeugung der l. E. die Entfernung einer oberflächlich adhärierenden Gasschicht, zur Abnahme jedoch die Entfernung einer weiteren Oberflächenschicht notwendig ist.

---

* J. Mc Bain, l. c. S. 4, der die Verhältnisse beim Kohle-Wasserstoffsystem ausführlich untersucht hat, widerlegt den naheliegenden Einwand einer Verzögerung des Adsorptionsgleichgewichts durch den Einfluß der Poren ausdrücklich und experimentell und weist ein rasch entstehendes Ad- und ein langsam entstehendes echtes Absorptionsgleichgewicht nach.

** H. Klumb, l. c. S. 669 unten.

2. „Ermüdung“ (Fig. 4) und „Erholung“ (Fig. 5) gehen beide im selben Zeitraum vor sich und variieren mit der Spannung, nicht mit den Gasverhältnissen. Sie haben sicher eine gemeinsame Wurzel. Darf man aber in dem einen Falle eine adsorbierte Gasschicht als das Hindernis, im anderen Falle als die Quelle des Elektronenaustritts betrachten? Etwa so, daß die l. E. proportional den adsorbierten Gasatomen zunimmt und langsame Elektronen ebenso absorbiert werden? Das wäre noch denkbar, wenn man sich die adsorbierte Schicht aus einigen Lagen aufgebaut denkt, was wohl zulässig ist. Dem steht aber erstens entgegen, daß sich die l. E. auch im glühenden Zustand der Kohle erholt. Selbst in diesem Zustand adsorbierte Gashäute von merklicher Dichte anzunehmen, dürfte kaum erlaubt sein. Und zweitens, auch in erkaltetem Zustand, in dem das Oberflächengleichgewicht längst hergestellt ist, verläuft der Erholungsprozeß in Stunden, nicht in Minuten. Dasselbe findet man in der Literatur — soweit Zeiten angegeben sind — auch bei Metallen immer wieder, ohne daß darauf besonderes Gewicht gelegt worden ist.

Wir werden deshalb zu dem Schlusse gezwungen, daß langsame Diffusionsvorgänge, die H. Klumb* ausdrücklich als Erklärung ausschließt, den Schlüssel zur Deutung geben. Der Sitz der lichtelektrisch empfindlichen Gasatome kann erstens nicht außerhalb des Kristallgitters gesucht werden, denn sonst müßten adhärierende Gasschichten den Effekt steigern. Er ist vielmehr in den Gasatomen zu suchen, deren Elektronenfestigkeit durch den Aufenthalt der Gasatome in den Zwischenräumen des Kristallgitters herabgesetzt ist. Denn die zur Auslösung von Elektronen aus Gasmetallen** notwendige Energie ist viel kleiner als die, die man zur Auslösung von freien Gasatomen*** braucht****; schon daraus geht hervor, daß die Gasatome nicht sehr frei sein können.

Schließlich zwingen unsere Versuche außerdem zu der Annahme der Mitwirkung tieferer Schichten, weil die Erholung und Ermüdung ganz offensichtlich mit dem Tempo von Diffusionsvorgängen vor sich gehen.

Den Einwand, daß es die Poren der Kohle sind, die eine Verzögerung des Adsorptionsgleichgewichts hervorrufen, hat J. McBain (l. c.) aus-

---

* H. Klumb, l. c. S. 661 oben.

** Das Wort stammt von Hallwachs und versteht sich von selbst.

*** Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. **1**, 486, 1900.

**** Daß die Quelle der Elektronen die Metallatome sind, ist schon aus energetischen Gründen zweifelhaft, von der allgemein anerkannten Notwendigkeit der Gase für die l. E. im Sichtbaren ganz zu schweigen.

führlich diskutiert und experimentell entkräftet. Außerdem spricht auch der Umstand, daß die Zeiträume, die die „Erholung“ bei Metallen braucht, von derselben Größenordnung sind, gegen eine derartige Erklärungsmöglichkeit.

Die Erklärung bleibt dann der oben ausgeführten analog: je nach der Zahl der im Innern in der Nähe der Oberfläche befindlichen Gasatome nimmt die l. E. zu. Nach jedem Glühen wird diese in den obersten Kristallschichten am kleinsten sein, da bei den hohen Temperaturen im Vakuum natürlich eine beträchtliche Verarmung an Gasatomen eintreten muß. Nach dem Abkühlen gleicht sich dieser Verlust an den Grenzschichten durch Diffusion aus dem Innern aus, und es stellt sich die den Restgasmengen entsprechende l. E. ein (Fig. 5). Diese läßt sich durch wiederholte Glühung im Vakuum mehr und mehr herabdrücken (Fig. 7). Die Kurven von der Form der Fig. 4 sind dann als Absorptionserscheinungen der ausgelösten Elektronen durch dichtere Gasatombesetzung der Grenzgitterzellen aufzufassen. Auch sie nehmen mit fortschreitender Gasverarmung durch Ausglühen ab (Fig. 6).

Es mag zunächst erzwungen scheinen, anzunehmen, daß die größere Gasdichte an der inneren Grenze zu einer größeren Absorption von Elektronen, also einer Abnahme der l. E. führen soll, statt — wie es naheliegt — zu einer Vergrößerung der Zahl der ausgelösten Elektronen proportional der Zahl der Gasatome. Daß sich schließlich eine Konfiguration einstellt, in der die Absorption überwiegt, geht einmal daraus hervor, daß die l. E. anfangs auch ohne Beschleunigungspotential stets wächst, ehe das Wachstum allmählich durch einen Absorptionseffekt zum Stillstand und zur Umkehr gebracht wird. Dann spricht ferner für diese Auffassung der Umstand, daß die Erholung bei Druck im Außenraum etwas früher* zum Stillstand kommt, d. h., daß die absorbierende Gasschicht rascher und dichter** gebildet wird; daß diese nicht außerhalb adhäriert, haben wir schon oft betont, denn das Gleichgewicht kann durch plötzliche Druckänderung, wenn es sich einmal eingestellt hat, nicht mehr gestört werden.

---

* Dies ist auch von anderen Autoren beobachtet worden (vgl. Literatur bei H. Klumb).

** Vgl. H. B. Lemon und K. Blodgett, Phys. Rev. (2) **14**, 394, 1919, die nachweisen, daß schrittweise Beladung mit kleinen Gasmengen zu einer größeren Gesamtabsorption führt als einmalige Darbietung derselben Menge, solange diese unterhalb der Sättigungsmenge liegt, und daß ein Gas die Sorption eines anderen in höherem als seinem Volumen entsprechenden Maße verhindert.

Mit dieser Auffassung, daß die l. E. in erster Linie von der Art der Bindung eines Gases innerhalb des Kristallgitters abhängt, stimmt überein, daß die verschiedenen Gase — solange man sie nicht auf gleiche sorbierte Mengen bezieht — in erster Annäherung keine ihrer chemischen Natur nach verschiedenen Reaktionen geben (soweit dies ohne spektrale Zerlegung beurteilt werden kann), wohl aber offenbar eine Verschiedenheit je nach ihrer Absorptionsgeschwindigkeit und Menge. Andererseits stehen die Tatsachen der selektiven l. E. in keinem Widerspruch mit ihnen, denn bei ihr handelt es sich offenbar um ein Resonanzphänomen der Gasatome, denn sie ist einerseits von der chemischen Natur des Gases abhängig und andererseits in hohem Maße abpumpbar. Beides spricht — vor allem auch die energetisch anderen Verhältnisse* — für eine andere Art der Bindung und damit andersartige Prädestination der Gasatome zur lichtelektrischen Elektronenabgabe, die man entweder in einer äußerlichen losen, aber polaren Bindung der Gasatome auf dem Kristallgitter sehen kann, oder in der Annahme, daß die Gasatome zum Teil die Gitterpunkte des Kristallgitters selbst einnehmen.

Ferner sei noch auf zwei Gesichtspunkte hingewiesen, die mit unserer Auffassung gut im Einklang oder wenigstens nicht im Widerspruch stehen. Es sind dies zwei Abweichungen von unseren Ergebnissen. F. Krüger und A. Ehmer** u. a. haben wiederholt bei mit Wasserstoff beladenem Palladium eine stark steigernde Wirkung des Wasserstoffs gefunden, während ein solcher von Klumb***, mir u. a. an anderen Substanzen nicht gefunden ist und von manchen Autoren eher in der Anwesenheit von H_2O als Katalysator**** als in reinem Wasserstoff gesucht wird. Die Abweichung ist nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß gerade Palladium Wasserstoff nach den Untersuchungen von A. Sacklowski† fast ausschließlich zwischen den Gitterpunkten, die die Palladiumatome innehaben, einlagert, also gerade in der von uns angenommenen, die Festigkeit der Elektronen des Gasatoms stark beeinträchtigenden Weise (feste Lösung zweiter Art††), und daß zweitens

---

* Das Maximum der selektiven l. E. liegt für H bei 436 und für O bei 313 mμ, während der normale Gasmetalleffekt im Ultravioletten, soweit wir kommen, noch beliebig zunimmt.

** F. Krüger und A. Ehmer, ZS. f. Phys. **14**, 1, 1923.

*** H. Klumb (l. c.) konnte diesen Einfluß auch bei Palladium nicht finden.

**** Vgl. z. B. G. Paesch, Diss. Dresden, 1913.

† A. Sacklowski, Diss. Greifswald 1924, S. 52.

†† Vgl. z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927, S. 280.

durch A. Coehn*, H. Klumb (l. c.) u. a. erwiesen ist, daß Wasserstoff in Palladium, Platin und anderen Metallen allein durch den Lösungsvorgang zum Teil ionisiert wird, also zweifellos a fortiori prädestiniert ist, Elektronen leicht abzugeben. Die Verhältnisse des Palladium–Wasserstoffs stellen also gleichsam den Idealfall der Absorption dar, so daß die Beobachtungen von F. Krüger und A. Ehmer mit den vorliegenden in keinem Widerspruch zu stehen brauchen.

Eine andere Arbeit, die vielfach als außerhalb der Deutungsmöglichkeit durch reine Oberflächeneffekte stehend empfunden ist, ist die von E. Gehrcke und L. Janicki**, die die Reinigung*** der Oberflächen durch Kathodenzerstäubung in Wasserstoff vornehmen. In dieser Arbeit sind einige Beobachtungen mitgeteilt, die stark für die Wirksamkeit tieferer Schichten sprechen. Erstens beobachteten Gehrcke und Janicki verschieden rasche Erholungskurven mit wechselnder Lichtintensität. Zweitens, dünne Bleche zeigten schon, ehe sie etwa für sichtbares Licht durchlässig wurden, kleinere l. E. als dickere, und drittens: vorbelichtete Bleche ergaben steilere Erholungskurven als nicht vorbelichtete.

Den Verlauf der Kurve in Fig. 4, der eine Verarmung an langsamen Elektronen darstellt, kann man auch als ein allmähliches Tieferverlagern bzw. ein Verarmen**** der oberen Schichten an ionisierbaren Gasatomen auffassen, die durch eine angelegte Spannung hintangehalten werden kann (vgl. Fig. 5). Ob und wieweit hier ein Zusammenhang mit den kürzlich von R. Suhrmann† mitgeteilten Beobachtungen besteht, kann mangels spektraler Untersuchungen nicht gesagt werden. Bemerkenswert scheint uns jedoch, daß die Suhrmannschen Beobachtungen an sehr dünnen Schichten gemacht sind. Daß wir in dem Verlauf der Kurve 4 keinen bündigen Beweis für das Vorhandensein von hemmenden

---

* A. Coehn, Naturwissenschaften **16**, 183, 1928.

** E. Gehrcke und L. Janicki, l. c.

*** Bei Kathodenzerstäubung ist zu beachten, daß Oberflächenhäute zwar zerrissen und beseitigt werden mögen, daß aber die Kathode sicher Gas in tiefere Schichten aufnimmt, statt diese abzugeben (vgl. L. Vegard, Ann. d. Phys. **50**, 769, 1916).

**** Eine Stütze für diese Verarmung sehen wir auch in der Verschiebung der roten Grenze mit zunehmender Entgasung zu kürzeren Wellen, wie sie schon 1921 von R. Suhrmann in seiner Dissertation (Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922) festgestellt worden ist.

† R. Suhrmann, Naturwissenschaften **16**, 336, 1928; B. Gudden, ebenda **16**, 547, 1928; R. Suhrmann, ebenda **16**, 616, 1928.

Oberflächengasschichten sehen, ist schon ausführlich besprochen worden. Wir glauben eine derartige Erklärung um so mehr ablehnen zu müssen, als das Vakuum bei diesen Versuchen unmeßbar gut ($\leqq 10^{-7}$ mm Hg) war, es sei denn, man schlösse umgekehrt aus den lichtelektrischen Erscheinungen auf ganz andersartige Sorptionsverhältnisse im Hochvakuum, eine Folgerung, der jedoch wieder die Ergebnisse von McBain (l. c.) entgegenstehen, der aus thermodynamischen Überlegungen nachgewiesen hat, daß die Erreichung des Absorptionsgleichgewichts zeitlich vom Druck unabhängig ist; es ist schwer, trotzdem für die Adsorption eine beträchtliche Verzögerung des Gleichgewichtes mit abnehmendem Druck anzunehmen, zumal dies zu neuen Schwierigkeiten bei der Deutung der Fig. 5 führen würde, wo die „hinderlichen" Gasschichten fördernd wirken müßten.

Schluß. Will man die vorliegenden Versuche unter Berücksichtigung der hinzugezogenen Literatur unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen, kann man zu etwa folgenden Formulierungen kommen:

1. Die l. E. hängt von dem Vorhandensein gelöster Gase ab.

2. Die Art der Bindung der Gasatome muß diese besonders disponiert zur Elektronenabgabe machen.

3. Der Sitz der normalen l. E. ist nicht an der Oberfläche des Gasträgers zu suchen.

4. Die Entstehung der Disponiertheit nach dem Ausglühen hängt in erster Annäherung nicht von dem Gasdruck im Versuchsraum ab. Ebensowenig kann der einmal erreichte Gleichgewichtszustand der l. E. durch Änderung des Gasdrucks im Versuchsraum beeinflußt werden.

5. Die tieferen Schichten wirken bei dem Disponiertmachen in entscheidender Weise mit.

Punkt 1 ist schon zu oft bewiesen, als daß es neuer Belege bedürfte. Trotzdem sei betont, daß auch bei den hartnäckigen Sorptionsverhältnissen der Kohle eine deutliche Abnahme der l. E. mit zunehmender Entgasung erzwungen werden konnte (vgl. Fig. 6 und 7).

Zu Punkt 2 ist zu bemerken, daß die frühere Annahme, daß die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen aus den Atomen des Gasträgergitters stammen, wohl ziemlich allgemein aufgegeben ist. Die Photoeffekte der Elemente mit höherer Atomnummer sind aus energetischen Gründen nicht im Gebiet des sichtbaren Lichtes zu suchen. Der Photoeffekt von reinen Gasen ist von P. Lenard* u. a. ebenfalls jenseits des

* P. Lenard, l. c.

sichtbaren Lichtes im Gebiet kürzerer Wellen gefunden worden. Demnach muß das System Gas–Metall (bzw. Kohle) das Gas durch die Art der Bindung zur Elektronenabgabe bei kleinem Energieaufwand prädisponieren. Die teilweise Ionisation des Wasserstoffs beim Eintritt in ein Gitter auch in der Form fester Lösungen zweiter Art weist in dieselbe Richtung.

Zu 3. Während es erlaubt ist, die selektive l. E. in einer oberflächlich anhaftenden Grenzschicht des Gases oder in einer Lösung erster Art zu suchen, zeigen die vorliegenden Versuche (und unseres Erachtens auch die von H. Klumb), daß die Gase, denen die normale l. E. zuzuschreiben ist, im Kristallgitter gelöst sein müssen. Die normale l. E. ist von den Druckverhältnissen im Außenraum und mithin vom Gleichgewichtszustand an der Oberfläche weitgehend unabhängig.

Zu 4. Daß die Erholungskurven unabhängig vom äußeren Gasdruck sind, zeigen die vorliegenden Versuche sowie die von H. Klumb u. a.

Zu 5. Für die entscheidende Rolle tieferer Schichten sprechen die Versuche von Gehrcke und Janicki (l. c.), unseres Erachtens auch die von Klumb (l. c.) und die vorliegenden Versuche.

Zusammenfassung. Die l. E. von gasbeladener Kohle wird im Hochvakuum ohne spektrale Zerlegung untersucht.

Mit abnehmendem Gasgehalt nimmt die l. E. ab.

Ohne angelegte Spannung steigt die l. E. nach dem Ausglühen anfänglich, um im Verlauf einiger Stunden asymptotisch abzufallen.

Mit angelegter Spannung steigt die l. E. nach dem Ausglühen, um sich im Laufe einiger Stunden asymptotisch einem maximalen Grenzwert zu nähern.

Die Erholung der l. E. nach einer Glühung erfolgt in erster Annäherung unabhängig vom Gasdruck im Versuchsraum.

Das einmal erreichte Gleichgewicht der l. E. kann durch Druckänderung im Versuchsraum nicht mehr gestört werden.

Beladung mit Wasserstoff, Sauerstoff und Luft erhöht die l. E. der Kohle, wenn man adsorbierte Gasschichten vermeidet, doch verändert sie die Verhältnisse bei Kohle nicht merklich in spezifischer Weise, soweit dies in Anbetracht der verschiedenen Konzentrationen beurteilt werden kann. Ein Unterschied tritt höchstens nach Maßgabe der Sorptionsgeschwindigkeit der Kohle gegenüber den verschiedenen Gasen auf.

Die Versuche scheinen zu der Annahme einer Mitwirkung tieferer Schichten der sorbierten Gase zu zwingen.

Die vorliegenden Versuche wurden 1920 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Danzig-Langfuhr begonnen und nach einer Unterbrechung 1921 im Physikalischen Institut der Universität Greifswald wieder aufgenommen. Herrn Professor Dr. F. Krüger bin ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihr stets entgegengebracht hat, sowie für die Mittel, die er mir in beiden Instituten zur Verfügung gestellt hat, dankbar.

Siemensstadt, den 24. August 1928.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Verbreiterung von Spektrallinien durch Selbstabsorption.

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 6. September 1928.)

Die Verbreiterung einer Linie durch Absorption läßt sich rechnerisch angeben. Breitemessungen mit einem Fabry-Perotschen Interferometer ermöglichen also eine Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. Der Absorptionskoeffizient ist für die rote Heliumlinie $2\,^1P-3\,^1D$ gemessen worden und wird sehr groß gefunden, was auch theoretisch zu erwarten ist. Die Deutung der Breitemessung der Triplettlinien wird durch deren Multiplettstruktur erschwert. Durch Kühlung der Lichtquelle mit flüssiger Luft ist es gelungen, diese Struktur zu analysieren.

1. Unter den Ursachen der Verbreiterung der Spektrallinien spielt die Selbstabsorption eine bedeutende Rolle. Wenn eine primäre Ursache (z. B. die thermische Dopplerverbreiterung) eine Linie endlicher Breite ergibt, wird durch Selbstabsorption im allgemeinen die Intensität inmitten der Linie stärker verringert als in den Flügeln, und es vergrößert sich also die Halbwertsbreite. Ohne Absorption ist die Breite einer Linie außer durch den Dopplereffekt auch durch die Dispersionsbreite bedingt. Der Dispersionseffekt hat bei nicht zu niedrigen Temperaturen und bei Stoffen mit kleinem Molekulargewicht hauptsächlich Einfluß auf die Flügel einer Linie und ändert die Halbwertsbreite nicht merklich. Wir werden uns also auf den Fall, daß dieser Effekt gegen den Dopplereffekt vernachlässigbar ist, beschränken. In diesem Falle kann man die Änderung der Intensitätsverteilung in der Linie durch die Absorption angeben.

Fig. 1.

Es sei die primäre Intensitätsverteilung J in der Linie gegeben durch:

$$J\,d\Delta = C e^{-c\Delta^2}\,d\Delta. \tag{1}$$

Δ ist der Abstand vom Zentrum λ_0 der Linie, C und c sind Konstanten; die letztere ist proportional dem Molekulargewicht das Gases und umgekehrt proportional der Temperatur T. Wir betrachten eine homogen leuchtende Gasschicht (Fig. 1), begrenzt durch parallele Wände A und B, und untersuchen das Licht, das senkrecht auf diese Wände austritt. Die Elementarschicht dx emittiert in der Richtung A eine Energie der Wellenlänge $\lambda_0 + \Delta$, welche proportional ist mit:

$$e^{-c\Delta^2}\,dx.$$

Dies Licht tritt aber nicht ungeschwächt durch die Fläche A aus. Ist $\varkappa$ der Absorptionskoeffizient, so tritt nur ein Bruchteil $e^{-\varkappa x}$ aus. Wir nehmen an, daß die absorbierte Energie nicht wieder ausgestrahlt, sondern

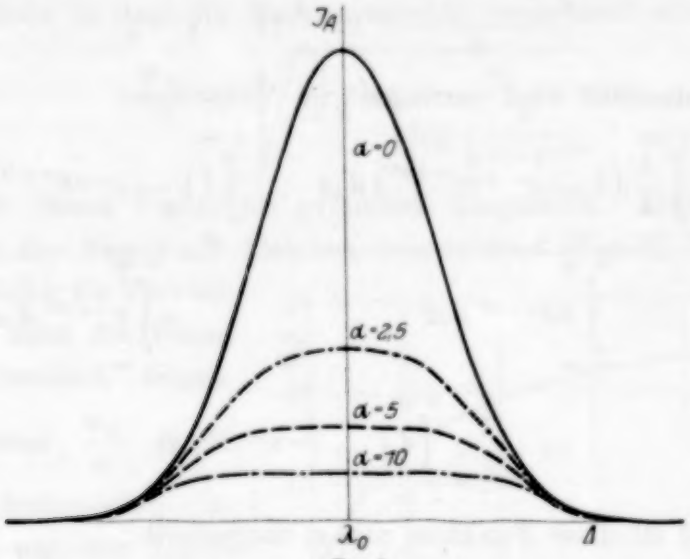


Fig. 2.

in Wärme verwandelt wird. Über die ganze Schichtdicke d integrierend, findet man für die totale Insensität der Wellenlänge $\lambda_0 + \Delta$:

$$\int_0^d e^{-c\Delta^2} dx\, e^{-\varkappa x} = \frac{1}{\varkappa} e^{-c\Delta^2}(1 - e^{-\varkappa d}). \tag{2}$$

Der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ ist eine Funktion der Wellenlänge, d. h. von Δ. Da die absorbierenden Atome dieselbe Geschwindigkeitsverteilung haben wie die emittierenden, ist $\varkappa$ darzustellen durch:

$$\varkappa = A e^{-c\Delta^2}. \tag{3}$$

Die Konstante c ist dieselbe wie die in Formel (1); A ist eine für das Gas charakteristische Größe, welche den Absorptionskoeffizienten im Zentrum der Linie ($\Delta = 0$) darstellt.

Substituiert man den Wert von $\varkappa$ aus (3) in (2), so bekommt man die Intensitätsverteilung in der Linie, wie sie durch Absorption geändert ist:

$$J_A d\Delta (:) \frac{1}{A}\left(1 - e^{-A d e^{-c\Delta^2}}\right) d\Delta = \frac{d}{\alpha}\left(1 - e^{-\alpha e^{-c\Delta^2}}\right). \tag{4}$$

$\alpha = Ad$ ist eine für die leuchtende Gasschicht kennzeichnende Größe.

In Fig. 2 ist die durch (4) angegebene Intensitätsverteilung für $\alpha = 0$; 2,5; 5 und 10 dargestellt.

Aus der Beziehung (4) findet man, daß der Scheitelwert der Intensität der Linie durch Absorption kleiner geworden ist im Verhältnis:

$$\frac{\frac{1}{A}(1-e^{-Ad})}{d} = \frac{1}{\alpha}(1-e^{-\alpha}). \tag{5}$$

Die totale Intensität wird verringert im Verhältnis:

$$\left.\begin{aligned} \frac{I_A}{I} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{A}(1-e^{-Ade^{-c\Delta^2}})\,d\Delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} de^{-c\Delta^2}\,d\Delta} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}(1-e^{-\alpha e^{-c\Delta^2}})\,d\Delta}{\alpha\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-c\Delta^2}\,d\Delta} = \\ &= \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}(1-e^{-\alpha e^{-t^2}})\,dt. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

In Fig. 3 ist diese Funktion von α dargestellt.

Durch Messungen der Intensität einer unter denselben Umständen durch Schichten von verschiedener Dicke emittierten Linie kann man die Größen α und A mit Hilfe der Gleichungen (5) oder (6) ableiten.

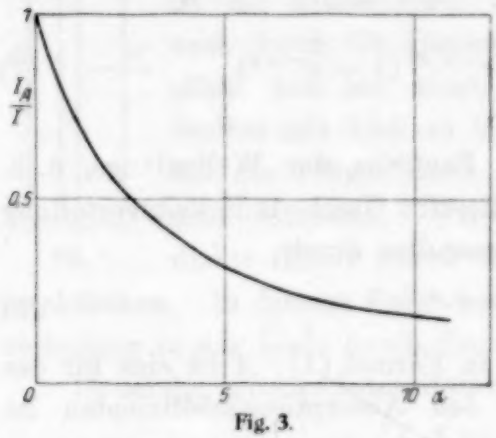


Fig. 3.

Die Anwendung der Gleichung (6) ist schon früher veröffentlicht*.

Wenn man die Scheitelwertintensität verwenden will, muß man über eine sehr große Dispersion verfügen. In diesem Falle kann man aber viel besser einen anderen Weg verfolgen, indem man die Halbwertsbreite der Linie mißt, welche ja, wie schon oben bemerkt, durch Absorption vergrößert wird.

Die Halbwertsbreite der nicht durch Absorption verbreiterten Linie ist nach (1):

$$w = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{c}}$$

Mit Absorption berechnet sich die Halbwertsbreite w_A nach (4) aus:

$$1-e^{-\alpha e^{-c\left(\frac{w_A}{2}\right)^2}} = \tfrac{1}{2}(1-e^{-\alpha})$$

* L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

zu:

$$w_A = 2\sqrt{\frac{1}{c}\log\frac{\alpha}{\log\frac{2}{1+e^{-\alpha}}}}.$$

Das Verhältnis, in dem die Halbwertsbreite vergrößert wird, beträgt:

$$\frac{w_A}{w} = \sqrt{\frac{1}{\ln 2}\log\frac{\alpha}{\log\frac{2}{1+e^{-\alpha}}}} \tag{7}$$

In Fig. 4 ist dieses Verhältnis graphisch dargestellt. Durch Reduktion der Kurven der Fig. 2 auf gleichen Scheitelwert (Fig. 5), bekommt man Kurven, welche die Verbreiterung und auch die Formänderung deutlich zeigen.

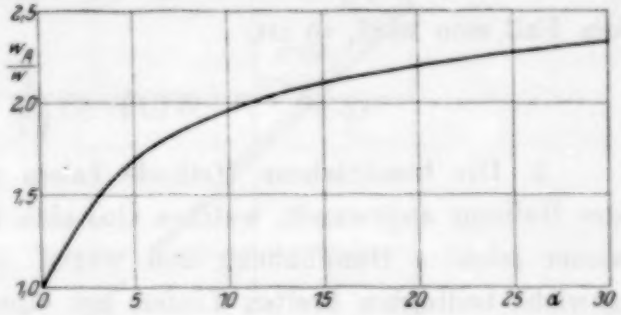


Fig. 4.

Hat man $\frac{w_A}{w}$ durch Messung festgestellt, so kann man aus der Kurve (Fig. 4) den Wert von α finden. Weil die Kurve für großes α sehr flach ist, wird die Bestimmung großer Werte von α ungenau. Eine große Absorption (großes A) bestimmt man daher besser durch Untersuchung der durch eine dünne Schicht emittierten Linie.

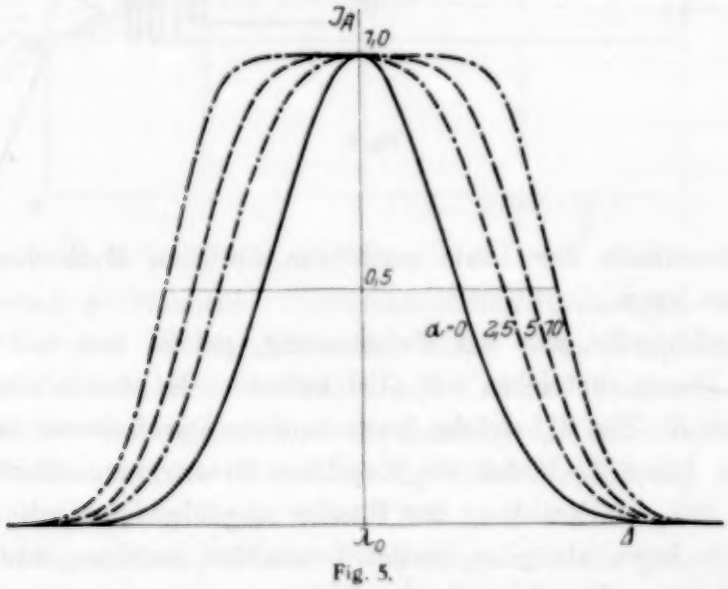


Fig. 5.

Die durch Gleichung (4) gegebene Intensitätsverteilung in einer Linie ist von der Temperatur des Gases abhängig, und zwar nicht nur,

weil c umgekehrt proportional der Temperatur ist (Zunahme der Dopplerverbreiterung mit der Temperatur), sondern auch weil A (oder α) mit steigender Temperatur abnimmt. Es ist ja:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varkappa \, d\Delta = A\sqrt{\frac{\pi}{c}}$$

ein Maß für die totale Absorption, welche durch die verschiedenen Geschwindigkeiten der Atome über ein endliches Wellenlängenbereich verteilt wird. Nimmt man an, daß die totale Absorption von der Temperatur unabhängig ist, wie das bei konstanter Dichte des Gases wohl der Fall sein wird, so ist:

$$A(:)\sqrt{c}\,(:)\frac{1}{\sqrt{T}}.$$

2. Die beschriebene Methode haben wir auf die stärkeren Linien des Heliums angewandt, welches Gas sich für diese Untersuchung wegen seiner leichten Handhabung und wegen der durch sein kleines Atomgewicht bedingten breiten Linien gut eignet. Die große Dopplerbreite der Linien hat nicht nur den Vorteil, daß man ihr gegenüber die Dispersionsbreite vernachlässigen, sondern auch, daß man die Intensitäts-

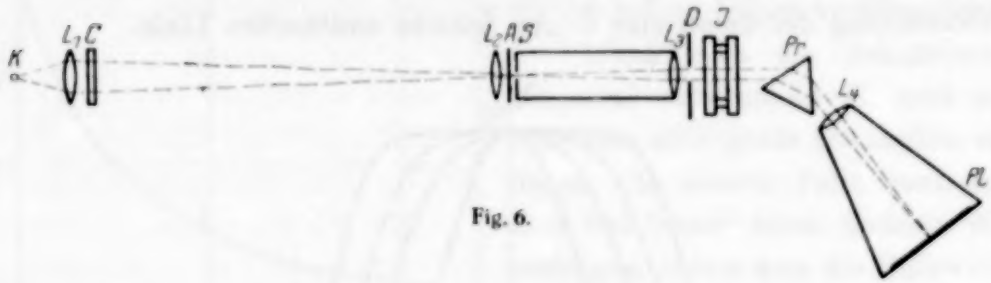


Fig. 6.

verteilung innerhalb der Linie nach den üblichen Methoden genügend genau messen kann.

Die Lichtquelle war ein Geisslerrohr, gefüllt mit reinem Helium von 12 mm Druck, betrieben mit Gleichstrom. Es wurde die Strahlung der Kapillare K (Fig. 6), welche 2 mm inneren Durchmesser hatte, untersucht. Eine Linse L_1 bildet die Kapillare derart vergrößert auf einen Spalt S ab, daß die Strahlung der Ränder abgeblendet wird. Die wirksame Schicht kann als planparallel betrachtet werden; ihre Dicke ist gleich dem inneren Durchmesser der Röhre.

Statt einer einfach sphärischen Linse haben wir eine Kombination einer solchen und der Zylinderlinse C verwendet, ein System, welches

einen Punkt von K als einen senkrechten Strich, parallel zum Spalt und zur Kapillare, abbildet. Das hat zum Zweck, etwaige Ungleichmäßigkeiten in der Lichtstärke der Kapillare nach der Höhe auszumitteln. Spalt S, Linse L_3, Prisma Pr und Linse L_4 bilden einen Spektrographen, der ein Heliumspektrum auf der photographischen Platte Pl entwirft. Das Fabry-Perotsche Interferometer J ist zwischen Kollimator und Prisma gestellt, damit seine Interferenzringe auf der Platte Pl in der Brennweite der Linse L_4 scharf erscheinen. Die breiten Spaltbilder sind von senk-

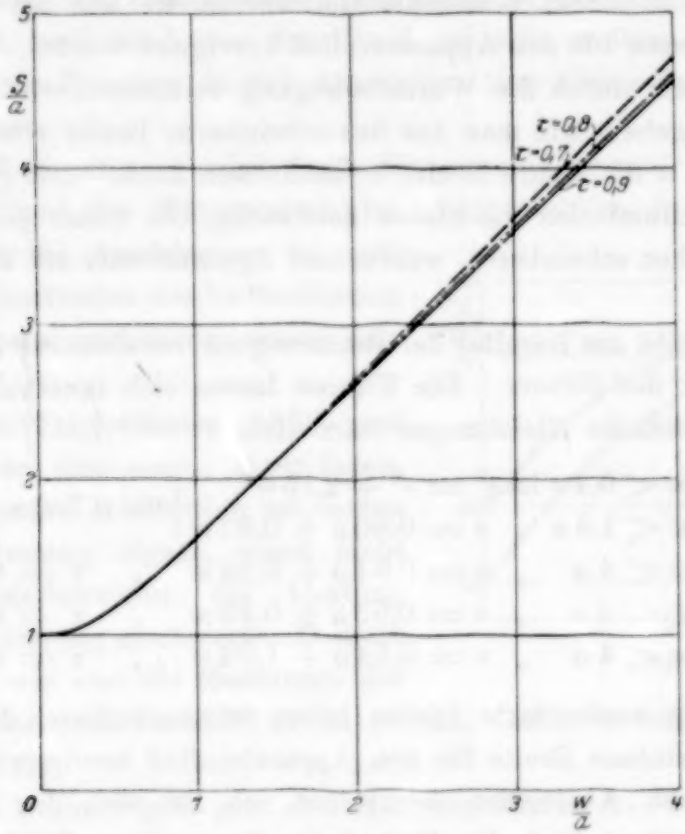


Fig. 7.

rechten, schwach gekrümmten Interferenzstreifen durchzogen. Der zentrale Fleck befindet sich in der Mitte der Linie. Das Diaphragma D beschränkt das Lichtbündel auf einen kleinen Teil der Interferometerplatten, damit der Fehler der regelmäßigen Krümmung der Interferometerplatten keinen Einfluß haben kann. Die Linse L_2 bildet die Öffnung der Linse L_1 auf das Diaphragma ab, damit alles Licht, das durch den Spalt S geht, auch die photographische Platte Pl erreicht und die gleichmäßige Beleuchtung des Spaltes nach der Höhe nicht verdorben wird.

Der Abschwächer A besteht aus zwei Teilen, einem oben von 100 % und einem unten von 50 % Durchlässigkeit. Die Grenze zwischen beiden

Gebieten wird scharf auf die Platte *Pl* abgebildet, so daß die Interferenzen auf der einen Seite des zentralen Fleckes in der halben Intensität abgebildet werden. Diese Anordnung ermöglicht, wie schon früher beschrieben*, eine sofortige Bestimmung der Halbwertsbreite der Linie.

Will man nicht nur eine Halbwertsbreite, sondern die ganze Intensitätsverteilung in der Linie bestimmen, so genügt diese einfache Abschwächung nicht, und die Bestimmung einer Schwärzungskurve ist nach einer der üblichen Methoden notwendig.

Sowohl die direkt bestimmte Halbwertsbreite wie die Intensitätsverteilung müssen für den Apparateinfluß korrigiert werden. Für Linien, deren Breite nur durch die Wärmebewegung verursacht wird, haben wir früher** angegeben, wie man aus der scheinbaren Breite s mit Hilfe der Apparatbreite a die wahre Breite w bestimmen kann. Die große wahre Breite der Heliumlinien machte es notwendig, die früher gefundene Beziehung zwischen scheinbarer, wahrer und Apparatbreite auf breite Linien auszudehnen.

Fig. 7 ergibt das Resultat der Rechnung für verschiedene Reflektionskoeffizienten τ des Silbers. Die Kurven lassen sich innerhalb der Meßfehler durch einfache Gleichungen darstellen:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Für:} & 0 < w < 0{,}4\,a \text{ ist } s^2 = a^2 + 2{,}15\,w^2 & \\ & 0{,}4\,a < w < 1{,}5\,a \;\;„\;\; s = 0{,}80\,a + 0{,}81\,w & \text{für } 0{,}7 < \tau < 1{,}0, \\ & 1{,}5\,a < w < 4\,a \;\;„\;\; s = 0{,}64\,a + 0{,}98\,w & „\;\; \tau = 0{,}9, \\ & 1{,}5\,a < w < 4\,a \;\;„\;\; s = 0{,}63\,a + 0{,}99\,w & „\;\; \tau = 0{,}8, \\ & 1{,}5\,a < w < 4\,a \;\;„\;\; s = 0{,}54\,a + 1{,}04\,w & „\;\; \tau = 0{,}7. \end{array}\right\} \quad (8)$$

Für wenig verbreiterte Linien haben wir nach diesen Formeln die gemessene scheinbare Breite für den Apparateinfluß korrigiert. Ist aber die Linie durch Absorption verbreitert, so hat sich die Intensitätsverteilung geändert und die Formeln verlieren ihre Gültigkeit. Der Apparateinfluß wird bei Absorption kleiner, als nach (8) folgen würde, und verschwindet bei sehr großer Absorptionsverbreiterung. In diesen Fällen ist der Apparateinfluß durch numerische Integration bestimmt.

Die größte Schwierigkeit, welcher man bei der Auswertung der Meßresultate begegnet, ist der Einfluß der unbekannten Temperatur des Gases. Der Strom, welcher das Gas anregt und die Absorption veranlaßt, gibt auch eine Temperaturerhöhung, welche die Breite der Linie beeinflußt und zwar in den nachfolgenden Weisen:

---

* H. C. Burger und P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **44**, 58, 1927.

** l. c.

a) In Gleichuug (4) ist c umgekehrt proportional der Temperatur.

b) A ist von der Temperatur abhängig, und zwar nicht nur wegen der auf S. 642 erwähnten Gründe, sondern auch weil die ungleichmäßige Temperaturverteilung im Gase die Dichte des leuchtenden Gases ändert.

Die Änderung von c (Zunahme der Dopplerbreite durch hohe Temperatur) überwiegt immer, wenn die Linie auch bei größerer Stromstärke eine geringe Absorption hat. Die durch die Absorption bedingte Verbreiterung ist dann klein gegen die durch die Temperaturerhöhung bedingte. Auch bei sehr großer Absorption ist der Temperatureinfluß überwiegend, weil die Kurve der Fig. 4 bei sehr großem α so flach ist, daß eine große Zunahme in der Absorption eine kleine Zunahme in der Breite bedingt.

Diese Verbreiterung wird durch die unter b) genannten Effekte verkleinert. Findet die Wärmeentwicklung hauptsächlich in der Kapillare statt, so ist die Ausdehnung so groß, daß unter Umständen die Verbreiterung durch Temperaturerhöhung gering sein kann.

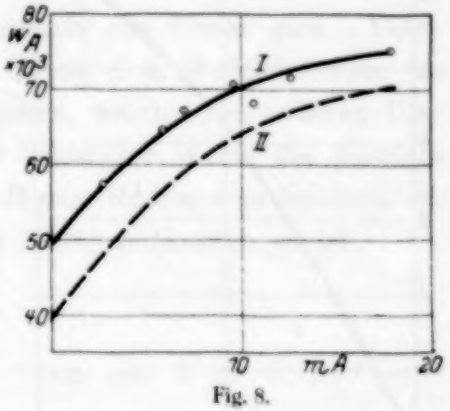


Fig. 8.

3. Die Triplettlinien 5876 und 4722 würden sich wegen ihrer Intensität und großen Absorption am besten zu einer Messung eignen, wenn nicht ihre Multiplettstruktur die Deutung ihrer Verbreiterung erschwerte. Deshalb diskutieren wir erst die Messungen der stärksten Singulettlinie 6678 ($2\,^1P - 3\,^1D$), und zwar bei einem Drucke von 12 mm Hg.

Kurve I der Fig. 8 gibt die Halbwertsbreite w_A dieser Linie als Funktion der Stromstärke. Die Korrektion dieser Kurve für den Apparateinfluß ergibt Kurve II. Die Korrektion ist nur für die nicht durch Absorption verbreitete Linie durch die Formeln (8) gegeben. Für die beobachteten Punkte ist die Korrektion desto kleiner, je stärker die Absorptionsverbreiterung ist. Für die Stromstärke Null kann man die Breite aus der Wärmebewegung bei Zimmertemperatur berechnen, weil die Absorption dann fortfällt. Die Extrapolation der beobachteten Kurve auf die Stromstärke Null gibt tatsächlich eine mit der berechneten ($w = 0{,}040^5$ Å bei 290^0 abs.) gut übereinstimmende Halbwertsbreite. Aus Kurve II kann man das Verhältnis $\frac{w_A}{w}$, in dem die Linie durch

Absorption verbreitert ist, berechnen. Aus der Kurve der Fig. 4 erhält man das zu jedem Werte dieses Quotienten gehörige α. Das Resultat ist in Fig. 9 dargestellt.

Der Fehler durch die Temperaturerhöhung des Gases ist in unserem Falle nicht beträchtlich. Durch Messung der Temperatur an der Außenseite der Kapillare und Schätzung der entwickelten Wärme berechnet sich aus den Dimensionen der Kapillare und der Wärmeleitfähigkeit von Helium und Glas, die mittlere Temperaturerhöhung des Gases zu etwa 13° pro Milliampere. Der Einfluß dieser Temperaturerhöhung ist bei kleiner Stromstärke von derselben Größenordnung wie die anderen Meßfehler. Bei großen Stromstärken verringert die auf S. 645 genannte Ausdehnung des Gases den Fehler der Verbreiterung durch Temperaturerhöhung, und hebt sie in unserem Falle ungefähr auf.

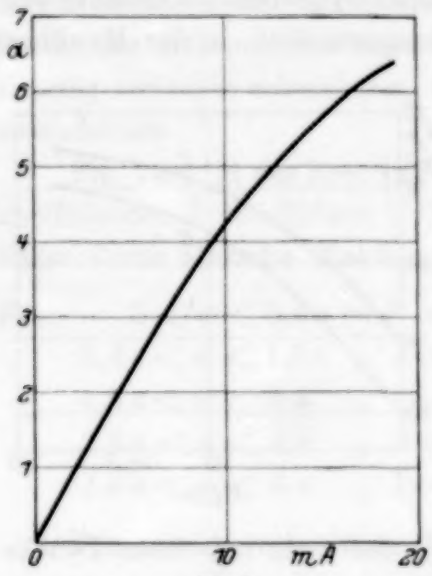


Fig. 9.

Leider können unsere Messungen noch keine große Genauigkeit beanspruchen. Zwar ist die mittlere Abweichung der Kurve I (Fig. 8) von den beobachteten Punkten nur etwa 0,001 Å, aber ein so kleiner Fehler in der Breite kann doch den Wert des Absorptionskoeffizienten merklich fälschen. Überdies kann der Wert von α durch systematische Fehler entstellt sein. Dennoch kann man wohl sicher sein, daß unsere Messungen die richtige Größenordnung des Absorptionskoeffizienten ergeben. Diesen findet man nach Gleichung (4) aus α durch Division durch die Dicke ($d = 0{,}2$ cm) der leuchtenden Gasschicht. Es ist auffallend, wie stark die Absorption des angeregten Heliums für seine eigene Linie ist. Bei 20 mA, d. h. etwa 0,6 A/cm², ist der Absorptionskoeffizient A im Zentrum der Linie mehr als 30. In der verwendeten Röhre von 2 mm Durchmesser tritt bei 20 mA von dem Lichte im Zentrum der Linie, das an der Hinterseite der Röhre emittiert wird, an der Vorderseite nur $e^{-6,5}$, das ist weniger als 0,2 % aus. Das Licht im Zentrum der Linie, das man beobachtet, stammt also hauptsächlich von der Vorderseite der Röhre.

Der gefundene sehr hohe Wert des Absorptionskoeffizienten ist um so erstaunlicher, wenn man bedenkt, daß die Raumdichte der absorbierenden

Atome äußerst klein ist und überdies der Absorptionskoeffizient A durch die Wärmebewegung verringert ist (S. 642). Hätte das absorbierende Gas (Atome im $2\,^1P$-Zustande) eine mit dem Drucke von einer Atmosphäre übeinstimmende Dichte, so könnte man A auf etwa $2 \cdot 10^9$ schätzen*. Durch Temperaturerniedrigung bei konstanter Dichte vergrößert sich A, durch Verkleinerung der Linienbreite. Den maximalen Wert für A, der beim absoluten Nullpunkte der Temperatur bestehen würde, findet man aus der minimalen Linienbreite, die wohl durch Strahlungsdämpfung bestimmt sein wird und auf einige Zehntausendstel Å-Einheiten geschätzt werden kann.

Beim Abkühlen auf den absoluten Nullpunkt würde sich daher die Linienbreite ungefähr hundertmal verkleinern und A sich im selben Verhältnis vergrößern; A wäre also etwa $2 \cdot 10^{11}$. Die „mittlere Weglänge" des Zentrumlichtes wird dann von der Größenordnung von $0{,}5 \cdot 10^{-11}$ cm. Wie roh diese Schätzung sein mag, sie ist dennoch wertvoll, weil sie die Größenordnung einer wichtigen Atomkonstante des Gases gibt. Diese Konstante gilt für normale Dichte des Gases, d. h. $3 \cdot 10^{19}$ Atome im Kubikzentimeter. Um eine Größe anzugeben, welche von äußeren Umständen unabhängig ist, ist es besser, in bekannter Weise die mittlere Weglänge mittels einer Wirkungssphäre mit dem Radius σ zu beschreiben. Ist $N = 3 \cdot 10^{19}$ die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter, so ist

$$l = \frac{1}{\pi \sigma^2 N}.$$

Hieraus berechnet sich mit $l = 0{,}5 \cdot 10^{-11}$ cm und $N = 3 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$

$$\sigma = 0{,}4\,\mu.$$

Es ist auffallend, daß der Radius der Wirkungssphäre von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes ist. Dies Resultat ist jedoch auch theoretisch zu erwarten. Die klassische Elektrodynamik ergibt bekanntlich für die Ausstrahlungs- und die Absorptionswahrscheinlichkeit eines Resonators Werte, welche mit dem aus unseren Beobachtungen hergeleiteten Wert der Größenordnung nach übereinstimmen. Auch theoretisch berechnet sich eine „Wirkungssphäre", die von der Größenordnung der Wellenlänge ist.

Es ist bemerkenswert, daß der flache Kopf der Linie, welchen man nach der Rechnung bei einem größeren Wert von α erwarten würde

* Nach nicht publizierten absoluten Intensitätsmessungen ist bei 20 mA etwa ein Millionstel der Atome im $2\,^1P$-Zustande. Diese Zahl ist jedoch ungenau, weil sie auf einer willkürlichen Annahme der Lebensdauer des $2\,^1P$-Zustandes beruht. Der Druck des Heliums war 12 mm Hg $= {}^1/_{60}$ Atmosphäre.

(Fig. 2 bzw. 5), nicht unmittelbar gefunden werden kann. Der Apparat ändert ja die Gestalt der Intensitätsverteilung, und zwar so, daß die Kurve wohl in der halben Höhe breiter, aber an der Spitze schmäler wird. In Fig. 10 stellt Kurve I die Intensitätsverteilung für eine Linie mit $\alpha = 5$ dar, während Kurve II die für unseren Apparat charakteristische Verteilung für monochromatisches Licht gibt. Numerische Integration gibt die Kurve III für die resultierende Verteilung. Wie aus der Figur ersichtlich ist, kommt die resultierende Kurve wieder einer Dopplerverteilung näher. Würde man die Korrektion für den Apparat vergessen,

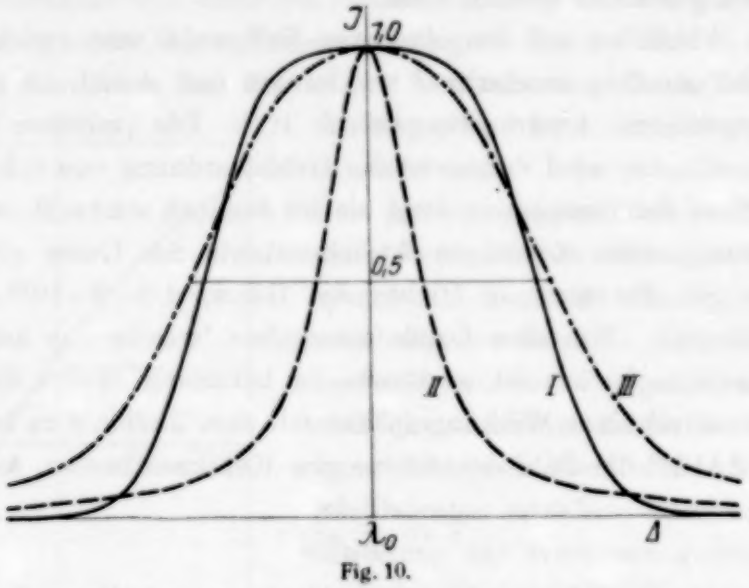


Fig. 10.

so könnte man den Fehlschluß ziehen, daß die Intensitätsverteilung mit dem Fall $\alpha = 0$ ungefähr übereinstimmt, aber die Temperatur des leuchtenden Gases höher ist, als der Wirklichkeit entspricht.

4. Um die Breite der Triplettlinien des Heliums deuten zu können, ist es notwendig, deren Struktur genau zu kennen. Zwar liegen die Messungen von Houston* vor, aber der von ihm gefundene Abstand der Komponenten der Linie 5876 war mit der von uns gefundenen Breite nicht zu vereinbaren. Dies veranlaßte uns, seine Messungen für diese Linie zu wiederholen. Da immer die Möglichkeit besteht, daß die Houstonschen Resultate durch Selbstabsorption gefälscht sind, haben wir nicht „end-on" beobachtet, sondern senkrecht zu der 1 mm dicken Kapillare, welche mit flüssiger Luft gekühlt war. Der Druck war 6 mm Hg und die Stromstärke 1,9 mA. Die Linien $P_1 - D$ und $P_2 - D$ waren noch nicht aufgelöst, aber die stärkere Komponente des scheinbaren

* W. V. Houston, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 91, 1927.

Dubletts war so stark asymmetrisch verbreitert, daß eine Analyse gut möglich war. In Fig. 11 ist diese Analyse dargestellt. Die beobachtete Kurve der Totalintensität ist in der üblichen Weise mittels Stufenabschwächer gefunden worden und ist ein Mittelwert von sechs verschiedenen Ordnungen. Der Abstand der Linie $P_0 - D$ von den beiden anderen ist so groß, daß diese in der Figur zwei Ordnungen nach links verschoben gedacht werden muß. Die aus der Analyse gefundenen Abstände der Linien betragen:

$$P_2 - P_1 \ldots \Delta\lambda = 0{,}025^5, \quad \Delta\nu = 0{,}074$$
$$P_2 - P_0 \ldots \Delta\lambda = 0{,}353\,, \quad \Delta\nu = 1{,}02.$$

Die Absorption kann man aus der Breite der Komponenten abschätzen. Obwohl diese Schätzung ungenau ist, kann sie doch dazu dienen, die Intensitäten für Absorption zu korrigieren. Man findet dann für das Verhältnis der Linien $P_2 - D$ und $P_1 - D$, welches nicht korrigiert

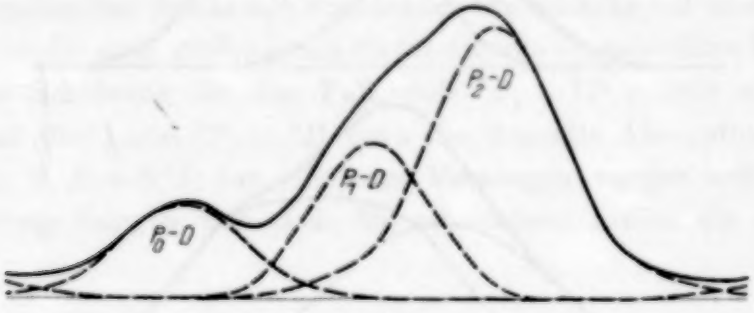


Fig. 11.

100 : 58 beträgt, 100 : 38. Für das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten wird 100 : 50 gefunden, was aber zu unsicher ist, um mit dem obengenannten Verhältnis im Widerspruch zu sein*.

Wir haben nur einige Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt, die meisten aber bei Zimmertemperatur. Die Verwertung dieser Aufnahmen müßte eigentlich in derselben Weise vorgenommen werden. Die Analyse wird dann jedoch unmöglich, weshalb wir uns wiederum mit der Messung der Halbwertsbreite begnügt haben. Durch Berechnung haben wir die Gestalt der Intensitätskurve der Linien bei Zimmertemperatur für verschiedene Absorptionskoeffizienten oder α-Werte bestimmt. Da aus der experimentell gefundenen Halbwertsbreite nur eine

* Diese Messungen sind in guter Übereinstimmung mit den noch nicht publizierten Resultaten von G. Hansen, der durch Kühlung in flüssigem Wasserstoff eine Trennung der Linien $P_2 - D$ und $P_1 - D$ erreicht hat. Herr Hansen war so liebenswürdig, uns seine sehr wertvollen Resultate mitzuteilen, welche unsere Beobachtungen bestätigen.

unbekannte Größe bestimmt werden kann, haben wir das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten als bekannt, und zwar gleich 100 : 40 angenommen, also im Verhältnis der Intensitäten der Linien. Für $\alpha = 0$, 2, 4 und 8 für die stärkere Komponente $(P_2 - D)$ gibt Fig. 12 die

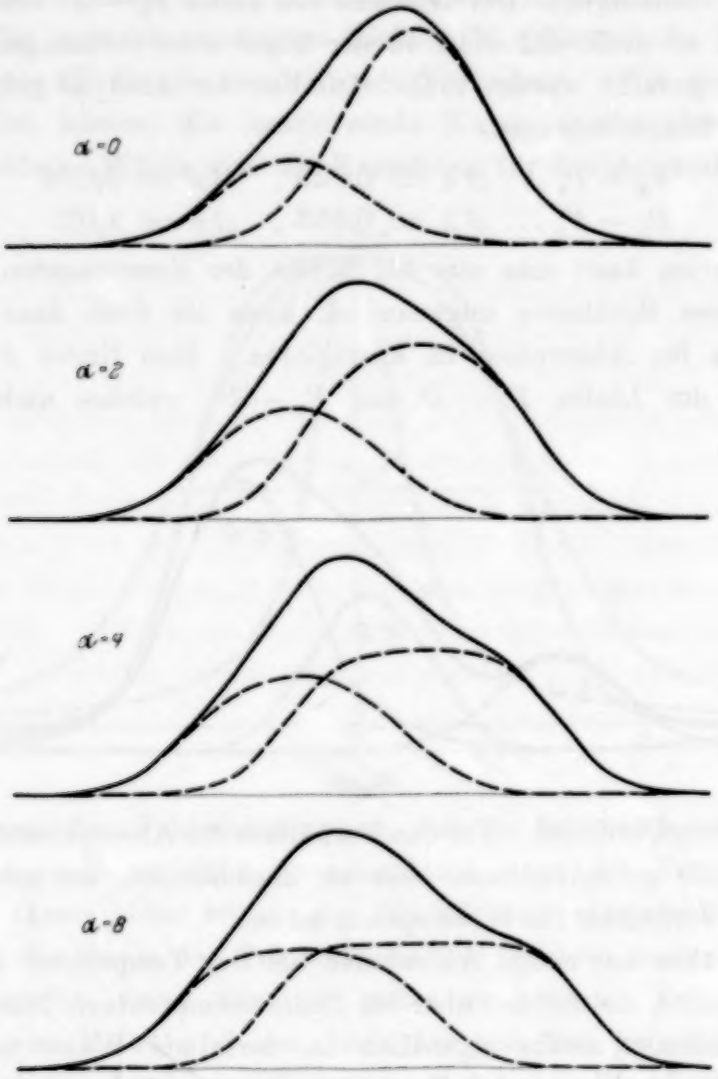


Fig. 12.

resultierende Intensitätsverteilung. Merkwürdig ist, daß bei größerer Absorption die schwache Komponente scheinbar rechts liegt, während in der Tat die linke Linie die schwächere ist. Bei der Analyse unaufgelöster Spektrallinien ist diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen.

Die aus diesen berechneten Kurven gefundene Halbwertsbreite kann man nicht gleich mit der experimentell bestimmten Breite vergleichen, weil die Kurve durch den Apparat geändert wird. Die Änderung kann nicht nach den Formeln (8) berechnet werden, weil diese nur für ein-

fache, nicht durch Absorption beeinflußte Linien gültig sind. Es war deshalb notwendig, durch numerische Integration die Intensitätsverteilung, wie der Apparat sie gibt, zu berechnen. So kann man die scheinbare Halbwertsbreite der zusammengesetzten Linie als Funktion der α-Werte der stärkeren Komponente finden.

Es stellte sich dabei leider heraus, daß ein Widerspruch zwischen berechneter und experimentell gefundener Breite bei kleiner Stromstärke besteht. Die gefundene Linienbreite war bei schwächerem Strom etwa 15 % kleiner als die Halbwertsbreite, berechnet ohne Absorption. Da die Breite, als Funktion der Stromstärke gemessen, eine glatte Kurve ergab, muß ein systematischer Fehler entweder in den Breitenmessungen oder in der Annahme der Struktur der Linie vorliegen. Es ist aber möglich, Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung zu erhalten, indem man annimmt, daß bei Zimmertemperatur die Intensität der Linie $^3P_1 - {}^3D$ weniger als 38 % von $^3P_2 - {}^3D$ beträgt. Jedenfalls weist die starke Zunahme der Breite mit wachsender Stromstärke auf eine große Absorption hin, die wohl größer ist als die für die rote Singulettlinie $2\,^1P - 3\,^1D$. Eine rohe Schätzung für den Fall, daß $^3P_1 - {}^3D$ relativ schwach ist, ergibt, daß die Linie $^3P_2 - {}^3D$ etwa die doppelte Absorption der Singulettlinie $2\,^1P - 3\,^1D$ hat. Spätere Messungen werden hoffentlich die Entscheidung bringen und auch für schwächere Linien die Absorption ergeben.

Herrn phil. cand. H. J. Jurriëns danken wir bestens für seine Hilfe bei den Messungen und für die Ausführung der zahlreichen, sehr langwierigen numerischen Rechnungen.

Zum Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz. Versuch einer Deutung der isothermen Geraden.

Von **E. Grüneisen** in Marburg (Lahn).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1928.)

1. Versuche über die Elektrizitäts- und Wärmeleitung der regulären Metalle in tiefer Temperatur ergaben*, daß für Proben desselben Metalls, aber verschiedener Reinheit oder Verfestigung, der spezifische Wärmewiderstand w bei festgehaltener Temperatur eine lineare Funktion des elektrischen Widerstands ϱ ist (Gesetz der isothermen Geraden). In welchem Verhältnis diese Beziehung zum Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz steht, erkennt man am besten aus der schematischen Fig. 1, in der w als Ordinate, ϱ/T als Abszisse eingetragen ist. Nach dem letztgenannten Gesetz müßte die Gerade AB, welche die für verschiedene Proben desselben Metalls beobachteten Wertepaare $(w, \varrho/T)$ vereinigt — A entspricht dem reinen Metall —, durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen und für alle Metalle die gleiche von der Theorie vorgeschriebene Neigung haben. Während diese zweite Bedingung in tiefer Temperatur einigermaßen erfüllt ist, liegen die Punkte C, in denen AB die w-Achse trifft, stets bei positiven Werten von w. Infolgedessen ist die beobachtete Wiedemann-Franz-Lorenzsche Konstante $L = \varrho/(wT)$ in tiefer Temperatur kleiner als der theoretische Wert.

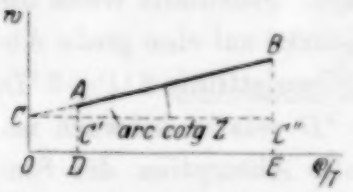


Fig. 1. Schematische Darstellung der isothermen Geraden (AB).

Dieser experimentelle Befund wurde früher* dahin gedeutet, daß der Wärmewiderstand irgend einer Probe, z. B. BE, sich additiv zusammensetze aus $EC'' = OC$, d. h. einem konstanten, von ϱ unabhängigen Teil, und aus BC'', einem mit ϱ proportionalen Teil. Dadurch wurde zwar formal für den zweiten Teil die Gültigkeit des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes bis zu tiefen Temperaturen hin hergestellt, wodurch eine Forderung der bald darauf erschienenen Theorie von Sommerfeld** erfüllt wird. Aber erstens wurde der Sommerfeldsche Zahlenwert

---

* E. Grüneisen und E. Goens, ZS. f. Phys. **44**, 615, 1927; E. Grüneisen, ebenda **46**, 151, 1927; im folgenden werden die beiden Abhandlungen mit V und VI zitiert.

** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928; Naturw. **15**, 825, 1927.

der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Konstante durch unsere Versuche bei 21° abs. unterschritten, zweitens bereitete unsere Deutung dem physikalischen Verständnis des Wärmeleitungsvorgangs große Schwierigkeiten, wie bereits in VI ausgesprochen wurde. Denn die Additivität von Wärmewiderständen ist nur verständlich, wenn eine und dieselbe Art von Wärmeträgern (Elektronen, Wellen usw.) durch zwei Ursachen in ihrer Bewegung gehemmt wird. Sind diese Träger aber mit Elektronen identisch, wie man aus der nahen Beziehung zum elektrischen Widerstand schließen muß, so würde auch der Elektrizitätstransport durch beide Widerstandsursachen gehemmt werden müssen. Es könnte nicht ein Teil des Wärmewiderstands von ϱ unabhängig sein, wie es den Anschein hat. Dieser Widerspruch hat mich veranlaßt, nach einer anderen Deutung zu suchen.

2. Inzwischen haben sich auch Borelius* und Eucken** sehr entschieden gegen eine Additivität des Wärmewiderstandes ausgesprochen. Eucken hat auch gezeigt, wie es nach seinen neuesten Erfahrungen über den Einfluß von Korngröße und Verunreinigungen auf das Wärmeleitvermögen von Isolatoren möglich ist, das Versuchsmaterial über das metallische Leitvermögen von der alten Koenigsbergerschen Hypothese aus zu deuten, daß nämlich das Wärmeleitvermögen λ sich additiv aus dem Isolatorleitvermögen λ_i und dem Elektronenleitvermögen λ_m zusammensetze. Die Wiedergabe der Beobachtungen durch seine Formeln, die freilich auch mehr verfügbare Konstanten enthalten als die Gleichung der isothermen Geraden, ist im ganzen befriedigend***, aber nur möglich, wenn man die Gültigkeit des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes für λ_m in tiefer Temperatur aufgibt. Allerdings soll die Proportionalität von λ_m mit dem elektrischen Leitvermögen (Wiedemann-Franz) bei jeder Einzeltemperatur gelten, aber das Verhältnis beider soll mit sinkender Temperatur nicht proportional T (Lorenz), sondern viel rascher absinken, was also der neuen Sommerfeldschen Theorie widerspräche.

Nun ist zuzugeben, daß die Isolatorleitung auch im Metall vorhanden sein muß. Und auch den Ansatz $\lambda = \lambda_i + \lambda_m$ würde man nach den neuesten Erfahrungen wohl annehmen können. Die Frage ist nur, ob der Einfluß von λ_i in tiefer Temperatur so groß ist, wie ihn Eucken aus seinen Annahmen berechnet.

---

* G. Borelius, Ann. d. Phys. **84**, 907, 1927.

** A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. **134**, 220, 1928.

*** Mit Ausnahme einiger Kupferbeobachtungen aber keineswegs besser, als die Wiedergabe durch eine „isotherme Gerade".

Allerdings zeigen gerade Euckens neue Versuche an Isolatoren, daß λ_i bei reinen einatomigen oder quasi-einatomigen Isolatoren und bei -190^0 C recht hohe Werte annimmt (für KCl ist λ_i etwa 10 % vom λ des reinen Cu). Aber man weiß noch nicht, wie λ_i nach tieferen Temperaturen hin zunimmt. Nach den älteren Messungen Euckens wäre etwa mit einer Zunahme von $\lambda_i \sim 1/T$ zu rechnen. Dann müßte der Einfluß von λ_i bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wieder zurücktreten, da λ beim reinen Cu zwischen $T = 83{,}2^0$ und $21{,}2^0$ abs. viel stärker als $\sim 1/T$ ansteigt. Es ist also bei den besseren Wärmeleitern in tiefer Temperatur vorläufig kein so beherrschender Einfluß des Isolatorleitvermögens zu erwarten, wie ihn Eucken aus seinen Annahmen ausrechnet. Nach ihm würde λ_i für reines Cu im Verhältnis 1 : 30 zunehmen, wenn T von $83{,}2^0$ auf $21{,}2^0$ abs. sinkt.

Es scheint mir deshalb nicht überflüssig, nach einer anderen Lösung zu suchen, die zwar der Isolatorleitung Rechnung trägt, aber den Beitrag von λ_i kleiner annimmt und wenn möglich das Lorenzsche Gesetz und damit die Übereinstimmung der Sommerfeldschen Theorie mit der Erfahrung rettet. Diese Lösung wird im folgenden noch nicht erbracht. Es wird vielmehr nur die der Euckenschen extrem entgegengesetzte Annahme verfolgt, daß die Isolatorleitung bei guten Leitern wie Cu einen so geringen Einfluß hat, daß man sie zunächst einmal vernachlässigen kann. Außerdem wird eine Hypothese eingeführt, mittels deren sich die isothermen Geraden deuten lassen, ohne daß das Lorenzsche Gesetz aufgegeben wird.

Wenn ich auch keineswegs überzeugt bin, hiermit die richtige Lösung gefunden zu haben, so halte ich es doch für wichtig, auf eine andere Möglichkeit als die Euckensche Lösung hinzuweisen. Zumal die so einfache und sinnfällige Tatsache, daß die Neigung der isothermen Geraden bei tiefer Temperatur für alle untersuchten Metalle annähernd durch die theoretische Wiedemann-Franz-Lorenzsche Konstante dargestellt wird, scheint mir ein Hinweis darauf, daß das Lorenzsche Gesetz auch in tiefer Temperatur seine Bedeutung behält, während bei Eucken jenes Ergebnis nur wie durch Zufall zustande kommt.

3. Die neue Deutung, die ich für den in Fig. 1 dargestellten Befund vorschlagen möchte, geht von der Annahme aus, daß es im Metall zwei Arten von Elektronenbewegungen gibt, welche bei allen Temperaturen nebeneinander bestehen und die Elektrizitätsleitung bewirken, daß aber nur die Elektronenbewegung erster Art die Wärmeenergie der Atome weiterleiten kann, nicht aber die Elektronenbewegung zweiter Art. Oder

in speziellerer Formulierung: man braucht zur Erklärung der Fig. 1 nur die Additivität des elektrischen Leitvermögens

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 \qquad \text{oder} \qquad \frac{1}{\varrho} = \frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \tag{1}$$

und die Proportionalität des thermischen Leitvermögens λ mit $\varkappa_1$ etwa in der Form

$$\frac{\lambda}{\varkappa_1 T} = Z_1 \qquad \text{oder} \qquad w = \frac{\varrho_1}{Z_1 T} \tag{2}$$

vorauszusetzen, wo Z_1 die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Konstante ist, wie sie von der Elektronentheorie berechnet zu werden pflegt.

Wer diese Annahme einer Parallelschaltung zweier Elektronenbewegungen befremdlich und gekünstelt findet, mag daran erinnert werden, daß man ja tatsächlich bei einigen Metallen schon zwei Arten von Elektronenbewegungen unterschieden hat, nämlich die oberhalb und unterhalb des Supraleitungspunkts, die freilich nach bisheriger Anschauung nicht gleichzeitig, sondern einander vertretend wirken sollten*. Beide zeigen den für uns sehr wichtigen charakteristischen Unterschied: die Elektronenbewegung der Supraleitung transportiert keine Wärme, die gewöhnliche Elektronenbewegung transportiert sie. Ohne uns also zunächst an spezielle Vorstellungen zu binden, brauchten wir nur etwa anzunehmen, daß diese beiden Bewegungsarten gleichzeitig bestehen. Die Elektronenbewegung, wie sie in der Supraleitung rein zum Vorschein kommt, könnte sich bereits in höherer Temperatur anbahnen und zwar bei allen Metallen. Die gewöhnliche Elektronenbewegung aber, welche auch den Wärmetransport vermittelt, bliebe auch im Supraleitungsgebiet bestehen, wie man an der hier im wesentlichen unveränderten Wärmeleitung erkennt, würde jedoch für den Elektrizitätstransport keine Rolle mehr spielen, da die Elektronenbewegung zweiter Art gewissermaßen einen elektrischen Kurzschluß bildete. Warum die Bewegung zweiter Art nur bei einigen Metallen (Supraleitern) zum völligen Kurzschluß führt, bleibt dabei eine offene Frage.

4. Obwohl es nicht nötig ist, genauere Vorstellungen einzuführen, seien doch noch einige Bemerkungen gestattet. Es hat gewiß seine guten Gründe, daß die Experimentaluntersuchungen über die Elektrizitätsleitung der Metalle zur Ausbildung zweier verschiedener Anschauungen über den Leitungsvorgang geführt haben, die ganz kurz folgendermaßen gekennzeichnet werden können:

* Vgl. z. B. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden, Nr. 133c, S. 42ff.

1. Die Leitungselektronen bewegen sich gleichsam als freie Elektronen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zwischen den Atombereichen hindurch.
2. Die Leitungselektronen gehen von Atombereich zu Atombereich über, sobald gewisse Bedingungen erfüllt sind, die etwa den Übergang von einer Quantenbahn zur anderen ermöglichen.

Wir hofften früher *, aus dem Verhalten hexagonaler Metallkristalle (Zn und Cd) eine Entscheidung zwischen beiden Anschauungen fällen zu können. Dies erwies sich jedoch als unmöglich. Auch Bridgman** hat für einige Metalle die eine, für andere die andere Anschauung als besser erkannt.

Die in Abschnitt 3 ausgesprochene Annahme kommt nun darauf hinaus, die Anschauungen 1 und 2 gleichzeitig gelten zu lassen, wobei an Stelle von 1 nun freilich die Sommerfeldsche Vorstellung des entarteten Elektronengases den Vorzug verdient, da sie die Schwierigkeiten der älteren Theorien vermeidet und gleichwohl das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz zur Folge hat. Man könnte sich also unter Elektronenbewegung erster Art etwa die von Sommerfeld und seinen Mitarbeitern behandelte, den Wärmetransport als Effekt zweiter Ordnung erklärende Bewegung denken, als Elektronenbewegung zweiter Art eine solche, bei der das einzelne Elektron jederzeit zu einem Atom gehört, aber unter günstigen Umständen von Atom zu Atom übergehen kann (z. B. wenn zwei Nachbaratome gegeneinander in Ruhe sind und einen bestimmten Abstand haben). Solche Übergänge brauchten keine Wärmeenergie mitzuführen.

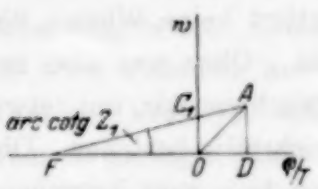


Fig. 2. Graphische Darstellung des Widerstandes $[\varrho_1]$.

5. Wir haben jetzt zu zeigen, daß die Voraussetzungen (1) und (2) geeignet sind, den Befund der Fig. 1 zu erklären. Nehmen wir zunächst einen ideal reinen Metallkristall *** an und setzen voraus, daß sein Wärmewiderstand durch die Isolatorleitfähigkeit nicht merklich beeinflußt wird. Das zu ihm gehörige Wertepaar $[w]$, $[\varrho]/T$ sei durch den Punkt A (Fig. 2) markiert. Da der beobachtete Widerstand $[\varrho]$ nach (1) kleiner ist als der Widerstand $[\varrho_1]$, und da $[\varrho_1]$ durch die Voraussetzungen (2) mit dem Wärmewiderstand $[w]$ verknüpft ist, so wird die unter dem arc cotg Z_1 durch A gezogene Gerade nicht durch den Nullpunkt 0

* E. Grüneisen und E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 250, 1924.
** Literatur siehe Handbuch d. Phys. XIII, S. 65, 1927.
*** Größen, die sich auf einen solchen beziehen, schließen wir in [] ein.

gehen, sondern die Koordinatenachsen in C_1 und F schneiden (Fig. 2), wobei $FD = [\varrho_1]/T$ ist, mithin

$$\frac{FD}{AD} = \frac{[\varrho_1]}{[w]\,T} = Z_1. \tag{2a}$$

Aus $[\varrho_1]$ und $[\varrho]$ berechnet sich $[\varrho_2]$ nach (1). Durch die beobachteten Größen $[w]$, $[\varrho]$ und die etwa theoretisch berechnete Wiedemann-Franz-Lorenzsche Konstante Z_1 sind also auch $[\varrho_1]$ und $[\varrho_2]$ völlig bestimmt.

Nach dem Vorigen ist ohne weiteres einleuchtend, daß für den beobachteten Widerstand $[\varrho]$ das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz ungültig sein muß, und zwar im experimentell gefundenen Sinne (Fig. 2). Die Kotangente des Winkels AOD ist wesentlich kleiner als die des Winkels AFD, also $[L] < Z_1$.

6. In welchem Verhältnis müßten nun die parallel nebeneinander wirkenden Widerstände $[\varrho_1]$ und $[\varrho_2]$ stehen?

Aus (1) folgt

$$\frac{[\varrho_2]}{[\varrho_1]} = \frac{[\varrho]}{[\varrho_1] - [\varrho]};$$

da ferner für ideal reines Metall nach der Definition von $[L]$ und Z_1

$$[\varrho] = [L]\,[w]\,T; \qquad [\varrho_1] = Z_1\,[w]\,T,$$

so folgt

$$\frac{[\varrho_2]}{[\varrho_1]} = \frac{[L]}{Z_1 - [L]} = \frac{OD}{OF}. \tag{3}$$

Hieraus ergeben sich die folgenden wichtigen Schlüsse. Da $[L]$ erfahrungsgemäß in hoher Temperatur dem theoretischen Werte Z_1 nahekommt, in tiefer Temperatur aber um so rascher zu Null absinkt, je größer die Debyesche Temperatur Θ für das betreffende Metall ist, so ist für hohe Temperatur $[\varrho_2] \gg [\varrho_1]$, für tiefste Temperaturen $[\varrho_2] \ll [\varrho_1]$. Also muß $[\varrho_2]$ viel rascher als $[\varrho_1]$ mit sinkender Temperatur abnehmen. Da $[\varrho_1]$ und $[\varrho_2]$ parallel nebeneinander wirken, so folgt, daß der resultierende, der Beobachtung zugängliche Widerstand sich mit steigender Temperatur dem Widerstande $[\varrho_1]$, mit sinkender Temperatur dem Widerstande $[\varrho_2]$ mehr und mehr nähert.

Wir wollen diese Verhältnisse durch ein Beispiel anschaulich machen. In Tabelle 1 sind für reinstes Kupfer aus den $[\varrho]_{\text{beob.}}$ die $[\varrho_1]$ und $[\varrho_2]$ bei einigen Temperaturen zwischen 21,2 und 373° abs. berechnet. Für Z_1 ist der aus der Sommerfeldschen Theorie folgende Wert $2{,}44 \cdot 10^{-8}$ benutzt, da er der einzige theoretisch abgeleitete ist, der den Anspruch

Tabelle 1. Die hypothetischen Widerstände erster und zweiter Art für reinstes unverfestigtes Kupfer.

T abs.	$Z_1 \cdot 10^8$ *	$[L] \cdot 10^8$ *	$[\varrho] \cdot 10^6$	$[\varrho_1] \cdot 10^6$	$[\varrho_2] \cdot 10^6$
21,2°	2,44	0,40	0,00100 **	0,0061	0,00120
83,2	2,44	1,57	0,234	0,364	0,656
291,2	2,44	2,25	1,69	1,83	(21,7)
373,2	2,44	2,33	2,22	2,32	(49,2)

machen kann, für alle Temperaturen gültig zu sein. Für die Einzelwiderstände ergeben sich aus (1) und (3) die Formeln

$$[\varrho_1] = [\varrho] \cdot \frac{Z_1}{[L]}; \qquad [\varrho_2] = [\varrho] \frac{Z_1}{Z_1 - [L]}. \tag{4}$$

Während $[\varrho]$ mit einer gewissen Annäherung proportional $T \cdot C_p$ gefunden wird, ist die Veränderlichkeit von $[\varrho_1]$, die mit der von $T[w]$ identisch ist [Gleichung (2)], besonders in tiefster Temperatur geringer. Der anscheinend so einfache Zusammenhang mit der Atomwärme verwischt sich also etwas durch die Zweiteilung der elektrischen Leitfähigkeit. Doch entstehen hieraus keine allzustarken Bedenken, da jener Zusammenhang vorläufig nur empirisch ist und keineswegs streng durch die Proportionalität mit $T \cdot C_p$ ausgedrückt wird ***.

Aus unseren Formeln (1) und (4) geht hervor, daß $Z_1 > [L]$ sein muß. Für den Sommerfeldschen Zahlenwert $Z_1 = 2{,}44 \cdot 10^{-8}$ trifft dies keineswegs bei allen Temperaturen zu. Für manche reinen Metalle überschreiten die bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen $[L]$ die genannte Zahl. Hier müssen also noch andere Faktoren ins Spiel kommen, die $[\varrho]$ vergrößern oder $[w]$ verkleinern (siehe Abschnitt 13).

---

* Z_1 ist der von Sommerfeld theoretisch berechnete, $[L]$ der beobachtete Zahlenwert der Wiedemann-Franz-Lorenzschen Konstante. Der Wert von $[L]$ für 21,2° kann nur geschätzt werden. Er muß jedenfalls unter dem kleinsten beobachteten Werte $0{,}59 \cdot 10^{-8}$ liegen. Die $[L]$ für 291,2 und 373,2° stammen von W. Meissner.

** Der spezifische Widerstand des reinsten von Grüneisen und Goens einerseits, von W. Meissner andererseits untersuchten Kupfers ist bei 21,2° abs. etwa um die Hälfte größer. Doch hat Meissner (ZS. f. Instr. 48, 201, 1928) durch Messungen bis 1,3° abs. herab gezeigt, daß ebenderselbe Teil etwa als konstanter Restwiderstand übrig bleibt. Man darf ihn daher bei der Extrapolation auf ideal reines Kupfer in Abzug bringen. Selbstverständlich behält die Zahl noch eine gewisse Unsicherheit.

*** Die neuen elektronentheoretischen Ansätze ergeben niemals die Proportionalität mit TC_p, also mit T^4 für sehr tiefe Temperatur, sondern höchstens mit T^3 (Frenkel), bisweilen nur mit T^2 (Houston); vgl. J. Frenkel und N. Mirolubow, ZS. f. Phys. 49, 885, 1928; W. V. Houston, ebenda 48, 449, 1928.

7. Dem Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz wäre für reine Metalle nach Gleichung (1) und (4) die erweiterte Form zu geben:

$$\frac{[\lambda]}{[\varkappa]\,T} = [L] = \frac{Z_1}{1 + \dfrac{[\varrho_1]}{[\varrho_2]}}. \tag{5}$$

Diese unterscheidet sich von der in V, Gleichung (10a) gegebenen dadurch, daß an Stelle des beobachteten Z das theoretisch berechnete Z_1, und an Stelle des hypothetischen Wärmewiderstandsverhältnisses $w_i : [w_m] = (CO : C'A)$ (Fig. 1) das hypothetische elektrische Widerstandsverhältnis $[\varrho_1] : [\varrho_2] = (OF : OD)$ (Fig. 2) getreten ist. Für $w_i/[w_m]$ wurde früher der Ansatz $k\Theta/T$ versucht. Wir verfolgen ihn hier nicht, da er wahrscheinlich nicht genau genug ist. Der wesentliche Vorteil gegen früher besteht darin, daß die parallelgeschalteten ϱ vorstellbar, die in Reihe geschalteten w jedoch kaum verständlich sind.

Das Ergebnis für die reinen Metalle läßt sich also folgendermaßen zusammenfassen: Das völlige Versagen des Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetzes in tiefer Temperatur, wie es die Beobachtung unmittelbar liefert, und die Forderung der Sommerfeldschen Theorie, daß jenes Gesetz in tiefer Temperatur streng gültig bleiben müsse, lassen sich in Einklang bringen, wenn man gemäß den Formeln (1) und (2) eine Parallelschaltung zweier Arten von Elektronenbewegung annimmt, von denen nur die Bewegung erster Art Wärme transportiert und durch die Theorie behandelt ist, während die Bewegung zweiter Art keine Wärme transportiert und durch die Theorie ebensowenig wiedergegeben wird, wie die mit ihr vielleicht verwandte Supraleitung.

8. Kann nun aber die eben ausgesprochene Annahme auch die Fälle erklären, wo der ideale reine Metallkristall durch Verunreinigung oder Verfestigung elektrisch entwertet ist? Oder mit anderen Worten, geben die Ansätze der Gleichungen (1) und (2) den durch Fig. 1 dargestellten Befund der linearen Beziehung zwischen w und ϱ/T wieder?

Man übersieht sofort, daß dies z. B. unter folgenden zwei Bedingungen der Fall wäre: 1. wenn der Matthiessensche Zusatzwiderstand ξ, der für irgend eine Metallprobe definiert ist durch

$$\xi = \varrho - [\varrho],$$

zugleich auch Zusatzwiderstand von $[\varrho_1]$ wäre, also

$$\varrho_1 - [\varrho_1] = \varrho - [\varrho], \tag{6}$$

und 2. wenn der empirische Z-Wert, bestimmt durch die Neigung der isothermen Geraden in Fig. 1, übereinstimmte mit dem theoretischen Z_1 von Gleichung (2) (Fig. 2), wenn also die Bedingung erfüllt wäre

$$Z_{\text{beob.}} = Z_1. \tag{7}$$

Denn dann würde die Verlängerung der Geraden FA (Fig. 2) über A hinaus den Ort der Punkte geben, die zu den beobachteten Wertepaaren $(\varrho/T,\ w)$ gehören, sie würde mit AB (Fig. 1) zusammenfallen.

Die Bedingung 6 ist zwar erfüllbar, wenn ϱ_2 passend gewählt wird, ist aber sehr speziell. Außerdem ist auch Bedingung 7 nicht erfüllt, denn die isothermen Geraden haben etwas verschiedene Neigungen (vgl. V, Tab. 3 und Fig. 4 bis 7).

9. Wir wollen jetzt den Fall untersuchen, daß die Elektronenbewegungen erster und zweiter Art unabhängig voneinander durch die Fremdatome usw. gestört werden, daß also $[\varrho_1]$ und $[\varrho_2]$ je einen Zusatzwiderstand ξ_1 und ξ_2 bekommen, entsprechend dem Schema der Fig. 3. Da dann der beobachtbare Widerstand

$$\varrho = \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2},$$

also

$$[\varrho] + \xi = \frac{([\varrho_1] + \xi_1) \cdot ([\varrho_2] + \xi_2)}{[\varrho_1] + \xi_1 + [\varrho_2] + \xi_2}, \tag{8}$$

so ist klar, daß ξ im allgemeinen von ξ_1 merklich verschieden sein muß.

Dies kann uns nur willkommen sein, denn durch die Unterschiede von ξ und ξ_1 kann man die Unterschiede von $Z_{\text{beob.}}$ und Z_1 mindestens

Fig. 3. Schema der Widerstände I. u. II. Art bei unreinem Metall.

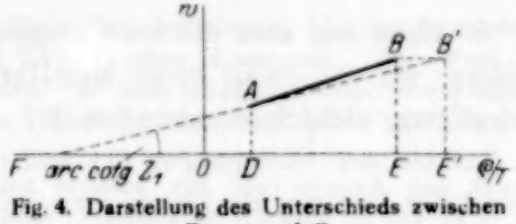


Fig. 4. Darstellung des Unterschieds zwischen $Z_{\text{beob.}}$ und Z_1.

zum Teil erklären, vor allem die Tatsache, daß bei sämtlichen untersuchten Metallen die $Z_{21,2^0\,\text{abs.}}$ um rund 10 % niedriger sind als der Sommerfeldsche Wert $Z_1 = 2{,}44 \cdot 10^{-8}$. Wir wollen das hier nur qualitativ erläutern.

Fig. 4 sei aus Fig. 2 entstanden. A entspreche wieder dem reinen Metall ($[w]$, $[\varrho]/T$), FA sei über A hinaus verlängert bis B', wobei das

Lot $B'E'$ den beobachteten Wärmewiderstand w einer verunreinigten Metallprobe darstelle. Dann ist

$$FE' = \frac{\varrho_1}{T}; \qquad FD = \frac{[\varrho_1]}{T}; \qquad DE' = \frac{\xi_1}{T}.$$

Ist nun $\xi_{beob.} < \xi_1$, also z. B. $\xi/T = DE$, so ist $OE = \varrho/T$ und Punkt B ($B'B \parallel E'E$) entspricht dem beobachteten Wertepaar (w, ϱ/T). Punkt B ist ebenso wie A ein Punkt der beobachteten „isothermen Geraden", die offenbar in dem Maße steiler verläuft, als die theoretische AB', wie $\xi < \xi_1$ ist. Die Kotangente ihres Neigungswinkels, Z, ist kleiner als Z_1. Dies entspricht aber gerade den Beobachtungen bei 21,2° abs.

Umgekehrt wird man für $\xi > \xi_1$ Z-Werte finden, die größer sind als Z_1. Auch solche werden beobachtet, wenn auch erst von der Temperatur der flüssigen Luft ab aufwärts (vgl. V, Tabelle 3). Es müssen aber noch andere Umstände mitwirken, um das zum Teil sehr starke Überschreiten von Z_1 zu bewirken. Vgl. Abschnitt 13.

Wir haben hier stillschweigend angenommen, daß die für verschiedene Metallproben konstruierten Punkte B, ebenso wie die B', auf einer Geraden liegen. Das wird nur mit einer gewissen Annäherung erfüllt sein können, nämlich nur insoweit, als $\xi : \xi_1$ bei gleicher Temperatur für verschiedene Proben konstant ist. Unsere Deutung der isothermen Geraden führt also zu dem Schluß, daß die beobachteten „Geraden" vielleicht nur ein Zerrbild der theoretischen sind.

10. Der vorige Abschnitt verlangt, daß man das Verhältnis des beobachteten Zusatzwiderstandes ξ zu den hypothetischen Zusatzwiderständen ξ_1 und ξ_2 näher untersucht.

Für ξ gilt bis zu einem gewissen Grade die Matthiessensche Regel, welche aussagt, daß ξ von der Temperatur unabhängig sei. Es ist aber auch bekannt, daß die Abweichungen von dieser Regel sehr häufig sind. Und das trifft auch für die von Goens und mir untersuchten zahlreichen Metallproben zu, bei denen es sich meist um sehr kleine Zusatzwiderstände handelt. Aus unseren Messungen an Kupfer scheint zu folgen, daß gerade bei sehr kleinen Zusatzwiderständen von einer Konstanz derselben zwischen 20 und 90° abs. nicht mehr die Rede ist. Die Regel scheint zu sein, daß der relative Anstieg von ξ mit T um so größer ist, je kleiner ξ ist. Verdoppelung von ξ im genannten Bereich ist mehrfach beobachtet. Aber auch bei großen ξ, also außerhalb jener Regel, kommen bisweilen starke Temperaturabhängigkeiten vor, wie z. B. bei den Kupferproben 10 und 10a der Tabelle 2 (unter ξ).

Obwohl also die Matthiessensche Regel für den beobachtbaren Widerstand nicht als strenges Gesetz angesehen werden kann, so legt sie doch die Vermutung nahe, daß die hypothetischen Zusatzwiderstände ξ_1 und ξ_2 temperaturunabhängig sein könnten.

Von der Größenordnung, welche ξ_1 und ξ_2 haben müßten, erhält man leicht eine Vorstellung durch Betrachtung der Grenzfälle hoher und niederer Temperatur. Sind ξ_1 und ξ_2 nicht sehr groß, so folgt für hohe Temperatur, wo $[\varrho_2] \gg [\varrho_1]$ und $[\varrho] = [\varrho_1]$ wird, aus Gleichung (8), daß $[\varrho] + \xi$ mehr und mehr in $[\varrho_1] + \xi_1$ übergeht, also

$$\xi = \xi_1. \tag{9a}$$

Geht man jedoch mit der Temperatur tief genug, so werden die $[\varrho]$, $[\varrho_1]$, $[\varrho_2]$ klein gegen ξ, ξ_1, ξ_2 und es folgt aus (8)

$$\xi = \frac{\xi_1 \xi_2}{\xi_1 + \xi_2}. \tag{9b}$$

Soll also ξ im ganzen Temperaturgebiet einigermaßen konstant sein, und setzt man ξ_1 und ξ_2 als temperaturunabhängig voraus, so muß ξ_2 wesentlich größer als ξ_1 sein. Sinkt aber ξ in tiefer Temperatur z. B. auf den halben Betrag (siehe oben), so würde $\xi_2 = \xi_1$ genügen.

Sind die ξ, ξ_1, ξ_2 sehr groß gegen die $[\varrho]$, $[\varrho_1]$, $[\varrho_2]$, so würde (9b) für das ganze Temperaturgebiet gelten und damit auch die Matthiessensche Regel erfüllt sein.

Es liegt nun keineswegs so, daß ξ bei konstant gehaltenen ξ_1 und ξ_2 vom Grenzwert (9a) gleichmäßig zum Grenzwert (9b) absinkt. Vielmehr treten infolge der außerordentlich starken Temperaturabhängigkeit von $[\varrho_1]$, $[\varrho_2]$ und deren Verhältnis eigentümliche Schwankungen von ξ auf, derart, daß ξ sowohl kleiner wie größer als ξ_1 sein kann. Durch Zahlenbeispiele habe ich mich hiervon überzeugt, da die Diskussion der Formel (8) unübersichtlich wird.

11. Die hypothetischen Zusatzwiderstände ξ_1 und ξ_2 lassen sich für jede Metallprobe und jede Temperatur aus den beiden durch die Gleichungen (2) und (8) gegebenen Bedingungen

$$\varrho_1 = [\varrho_1] + \xi_1 = w Z_1 T$$

und

$$\frac{1}{[\varrho_1] + \xi_1} + \frac{1}{[\varrho_2] + \xi_2} = \frac{1}{\varrho}$$

berechnen, wenn für das betreffende Reinmetall $[\varrho]$ und $[w]$ bei der Temperatur T bekannt, daher auch mittels des theoretischen Z_1-Wertes nach Gleichung (4) $[\varrho_1]$ und $[\varrho_2]$ gegeben sind, und wenn ferner für die

verfestigte oder unreine Metallprobe ϱ und w beobachtet sind. Nur indem man diese Rechnungen durchführt, kann man, soviel ich sehe, prüfen, ob die durch die Beobachtung geforderten ζ_1 und ζ_2 physikalisch annehmbar, insbesondere, ob sie von T unabhängig sind. Nur daraus, daß sich annehmbare ζ_1 und ζ_2 ergeben, könnte man schließen, daß unsere Hypothese von der Parallelschaltung zweier Elektronenbewegungen mit getrennten Zusatzwiderständen diskutierbar ist.

Wir wollen diese Prüfung am Kupfer durchführen, einmal weil von diesem Metall die meisten Proben untersucht sind, zweitens weil hier $[\varrho]$ und $[w]$ für das reine Metall annähernd bekannt sind, drittens aber weil anzunehmen ist, daß die so außergewöhnlich hohe Wärmeleitfähigkeit von Cu durch eine additive Isolatorleitfähigkeit, wie sie Eucken mit Recht fordert, relativ wenig verändert ist.

Aus den Zahlen der Tabelle 1 für reines Cu und den gemessenen ϱ und w für die entwerteten Kupferproben (V, Tabelle 5) sind in Tabelle 2 die hypothetischen Zusatzwiderstände ζ_1 und ζ_2 sowie ihr Verhältnis $\zeta_2 : \zeta_1$ für die Temperaturen 21,2° und 83,2° abs. berechnet. Was zunächst die der Matthiessenschen Regel entsprechende Unveränderlichkeit mit der Temperatur betrifft, so ist diese bei ζ_1 und ζ_2 ebensowenig vollkommen wie bei ζ, aber auch nicht geringer. Im Gegenteil ist auffallend, daß die krassen Ausnahmen der Matthiessenschen Regel, Cu 10a und Cu 10, bei ζ_2 wesentlich gemildert erscheinen, während bei ζ_1 ein völliger Parallelismus mit ζ zu bemerken ist.

Tabelle 2. Die Zusatzwiderstände ζ_1 und ζ_2 für Kupfer, welche unter den Voraussetzungen der Tabelle 1 den beobachteten Wertepaaren $(w, \varrho|T)$ entsprechen würden.

Metallprobe	$\zeta \cdot 10^6$ beob.		$\zeta_1 \cdot 10^6$		$\zeta_2 \cdot 10^6$		$\zeta_2 : \zeta_1$	
	$T = 21{,}2°$	83,2°	21,2°	83,2°	21,2°	83,2°	21,2°	83,2°
Cu 2b	0,00087	(0,001)	(negativ)	—	0,0015	—	—	—
Cu 4a	0,00306	(0,006)	0,0030	—	0,0062	—	2,1	—
Cu 3	0,00324	(0,005)	0,0034	—	0,0064	—	1,9	—
Cu 4	0,00399	(0,006)	0,0044	—	0,0084	—	1,9	—
Cu 4b	0,00465	0,012	0,0051	0,020	0,0102	0,029	2,0	1,5
Cu 6b	0,0114	0,013	0,0140	0,016	0,0311	0,049	2,2	3,0
Cu 7a	0,0123	0,014	0,0128	0,018	0,0442	0,052	3,5	2,9
Cu 6a	0,0126	0,015	0,0143	0,020	0,0393	0,053	2,7	2,6
Cu 2a	0,0134	0,023	0,0153	0,026	0,0426	0,098	2,8	3,7
Cu 6c	0,0173	0,023	0,0192	0,024	0,0646	0,105	3,4	4,3
Cu 6	0,0191	0,025	0,0211	0,032	0,0758	0,093	3,6	2,9
Cu 9	0,0368	0,042	0,0392	0,040	0,225	0,215	5,7	5,3
Cu 10a	0,0687	0,128	0,0774	0,136	0,421	0,660	5,4	4,9
Cu 10	0,1293	0,195	0,139	0,205	1,291	1,101	9,3	5,4

Dieser Parallelismus tritt auch deutlich hervor beim Vergleich von ξ und ξ_1 für verschiedene Kupferproben. Hält man sich an die Proben mit größeren ξ, die einigermaßen sicher gemessen sein werden, so findet man bei 21,2° ξ_1 im Mittel etwa um 10 % größer als ξ. Bei 83,2° ist der Überschuß geringer, etwa 4 %. Bildet man jedoch das Verhältnis von ξ_2 zu ξ_1 (Tabelle 2, letzte Spalte), so sieht man, daß trotz merklicher Unabhängigkeit von der Temperatur eine deutliche Änderung mit wachsendem Zusatzwiderstand auftritt. Es können also nicht ξ oder ξ_1 und ξ_2 gleichzeitig proportional der störenden Ursache (Konzentration der Fremdatome, Verzerrung des Gitters) sein, wenigstens nicht bei sehr kleinen Störungen. Nähme man also die Proportionalität für ξ an, wo sie bei Mischkristallen bekannter Konzentration gefunden, aber für sehr kleine Störungen schwer nachzuweisen ist, so würde folgen, daß ξ_2 erst von größeren Störungen ab proportional mit der störenden Ursache wächst, bei sehr geringen Störungen aber zurückbleibt.

Dies Ergebnis ist etwas merkwürdig. Läßt man aber die Analogie der Elektronenbewegung zweiter Art mit der Supraleitung gelten, bei der die Zusatzwiderstände anscheinend völlig ausgeschaltet werden, so könnte man ein abnormes Verhalten des Zusatzwiderstandes ξ_2 wohl für möglich halten.

12. Da sich in Tabelle 2 das Verhältnis $\xi_1 : \xi$ wenig verändert, so kann man auch umgekehrt die Konstanz von $\xi_1 : \xi$ zum Prinzip erheben und aus der Annahme

$$\xi_1 : \xi = \text{const}$$

bei gegebener Temperatur die Wärmeleitfähigkeit berechnen. Denn nach Gleichung (2) ist

$$\lambda = \frac{Z_1 T}{\varrho_1} = \frac{Z_1 T}{[\varrho_1] + \xi_1}.$$

Führt man für Z_1 den Sommerfeldschen Wert, für $[\varrho_1]$ den aus Tabelle 1 ein und setzt, entsprechend dem Ergebnis von Tabelle 2,

$$(\xi_1 : \xi)_{21{,}2^0\,\text{abs.}} = 1{,}10, \qquad (\xi_1 : \xi)_{83{,}2^0} = 1{,}04,$$

so ergeben sich mit den beobachteten Zusatzwiderständen ξ (Tabelle 2) die $\lambda_{\text{ber.}}$ der Tabelle 3. Daneben finden sich die $\lambda_{\text{beob.}}$ (aus V, Tabelle 5).

Daß die berechneten und beobachteten Wärmeleitvermögen bis auf eine Ausnahme so gut übereinstimmen, besagt nichts weiter, als daß die von Goens und dem Verfasser aufgestellte Gesetzmäßigkeit der isothermen Geraden annähernd erfüllt ist. Denn wie schon in Abschnitt 9 gezeigt wurde (siehe Fig. 4), führt die Bedingung $\xi_1 : \xi = \text{const}$ zusammen mit der Gleichung (2) auf eine lineare Beziehung zwischen w und ϱ/T,

Tabelle 3. Berechnung der Wärmeleitvermögen $\lambda = Z_1 T[\varrho_1]$, wenn $[\varrho_1]$ aus Tabelle 1 genommen, $(\zeta_1)_{21,2^0} = 1{,}10 \cdot (\zeta_{\text{beob.}})_{21,2^0}$, $(\zeta_1)_{83,2^0} = 1{,}04 \cdot (\zeta_{\text{beob.}})_{83,2^0}$ gesetzt wird.

Metallprobe	$\lambda_{21,2^0}$ abs.		$\lambda_{83,2^0}$ abs.	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Cu 2b	73,5	88	5,56	5,57
Cu 4a	54,9	57,0	5,49	5,39
Cu 3	53,8	54,3	5,49	5,49
Cu 4	49,5	49,4	5,49	5,39
Cu 4b	46,3	46,3	5,40	5,30
Cu 6b	27,8	25,7	5,38	5,35
Cu 7a	26,3	27,4	5,35	5,32
Cu 6a	26,0	25,3	5,35	5,28
Cu 2a	24,9	24,1	5,23	5,21
Cu 6c	20,6	20,4	5,23	5,25
Cu 6	19,1	19,0	5,21	5,14
Cu 9	11,1	11,4	4,97	5,02
Cu 10a . . .	6,33	6,19	4,08	4,06
Cu 10	3,48	3,57	3,57	3,57

nämlich auf eine Gerade, für welche die Kotangente des Neigungswinkels durch $Z_1\zeta/\zeta_1 = 2{,}22$ bzw. 2,35 gegeben ist (diese Zahlen stimmen aber überein mit $Z_{\text{beob.}}$ in V, Tabelle 3).

Die einzige deutliche Ausnahme der Tabelle 3 bildet Cu 2b bei 21,2° (vgl. auch VI, Tabelle 2). Man kann diesen Beobachtungspunkt in der Tat kaum mit den übrigen zu einer Geraden innerhalb der von uns für möglich gehaltenen Beobachtungsfehler vereinigen, selbst wenn man durch Annahme eines größeren Wertes für $[L]$, etwa $0{,}50 \cdot 10^{-8}$ die Übereinstimmung bezüglich Cu 2b herstellt. Nun besteht zwar auch bei Cu 6b eine Differenz berechnet–beobachtet von etwa 8 %, ebenso groß ist sie zwischen den beobachteten λ von Cu 6a und 7a, obwohl hier nach der Rechnung bis auf 1 % Übereinstimmung bestehen müßte. Goens und Verfasser haben diese Fälle eingehend studiert und durch wiederholte Messungen festgestellt, daß Beobachtungsfehler nicht in Frage kommen, sondern in der Metallprobe selbst liegende Ursachen, welche beide Leitvermögen verschieden beeinflussen, aber vorläufig nicht erkennbar sind. Dergleichen Ursachen schränken natürlich die Gesetzmäßigkeit der isothermen Geraden ein, wirken aber doch bald im einen, bald im anderen Sinne.

Bei Cu 2b und ebenso, wenn auch schwächer, bei den in der Tabelle nicht mit aufgenommenen, weil unsicherer beobachteten reinen Kristallen Cu 1 und 2 (vgl. V, Tabelle 5) scheint jedoch eine systematische Abweichung von der isothermen Geraden vorzuliegen in dem Sinne, daß der

bei 21,2° beobachtete Wärmewiderstand kleiner ist als der mittels der linearen Beziehung extrapolierte. Bei den übrigen untersuchten Metallen ist dergleichen nicht beobachtet. Jedoch hatten sie außer Gold nicht den außerordentlich hohen Reinheitsgrad, wie das in den natürlichen Kristallen zur Verfügung stehende Kupfer. Es ist also möglich, daß auch bei den übrigen Metallen die Extrapolation der linearen Beziehung auf den ideal reinen und unverfestigten Zustand zu Fehlern führen würde.

Man könnte daran denken, die mangelnde Übereinstimmung bei Cu 2b dadurch zu beheben, daß man $\xi_1 : \xi$ nicht für jede Temperatur konstant annimmt, sondern bei kleinen Störungen ξ_1 schneller wachsen ließe als ξ. In der Tat ergibt sich ein dementsprechendes veränderliches Verhältnis $\xi_1 : \xi$ bei 21,2°, wenn man $[L] = 0{,}50 \cdot 10^{-8}$ setzt, anstatt $0{,}40 \cdot 10^{-8}$. Indessen würde außer dem empirischen Befund selbst kein Anhalt für die Wahl einer veränderlichen Funktion $\xi_1 : \xi$ gegeben sein. Die Annahme einer solchen mit dem Ziel einer möglichst guten Wiedergabe der Beobachtungen dürfte wohl ohne Wert sein.

Als zweite Ursache für das Herausfallen von Cu 2b kommt die Vernachlässigung der Isolatorleitfähigkeit in Betracht, deren Berücksichtigung mit ähnlichem Ansatz wie ihn Eucken gemacht hat, ($w_i = A + B\xi$), eine Krümmung in die isotherme Gerade hineinbringt. Da wir aber im Gegensatz zu Eucken von unserem Standpunkt aus eine eindeutige Bestimmung der Größe des Isolatorleitvermögens nicht durchführen können, so verzichten wir auf seine Einführung.

13. Daß wir mit unserer Hypothese allein die Deutung des experimentellen Befundes nicht durchführen können, erkennt man auch aus folgendem: Bedingung für die Zerlegung von $[\varkappa]$ in $[\varkappa_1]$ und $[\varkappa_2]$ war, daß $[L] < Z_1$ ist, daß also die durch A (Fig. 2) unter dem Neigungswinkel arc cotg Z_1 gezogene Gerade die w-Achse oberhalb des Nullpunktes schneidet. Das ist bei $T = 21{,}2°$ und $83{,}2°$ für alle untersuchten Metalle der Fall, bei Zimmertemperatur jedoch nur für einen Teil der Metalle (z. B. Au, Cu, Al), dagegen nicht für Pt, Fe und andere. Für die zuletztgenannten Metalle ist selbst im reinsten Zustande die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Konstante $> 2{,}44 \cdot 10^{-8}$, eine Teilung des elektrischen Leitvermögens $\varkappa$ also nicht ohne weiteres durchführbar. Sie wird es erst unter der Voraussetzung, daß ein Teil von λ auf das Isolatorleitvermögen entfällt und daß nach dessen Abzug $[L] < Z_1$ wird. Die Berücksichtigung der Isolatorleitung scheint also die notwendige Vorbedingung für die vollständige Durchführung unseres Deutungsversuches zu sein.

Nimmt man nun mit Eucken an, daß der Isolatorwiderstand w_i des Metalls mit wachsendem elektrischem Widerstande linear zunimmt, nimmt man ferner an, daß w_i langsamer zunimmt als der metallische Teil des Wärmewiderstandes, so ist leicht einzusehen, daß dann die theoretische Neigung der isothermen Geraden durch Parallelschaltung des Isolatorwiderstandes zum metallischen verkleinert wird, also findet man

$$\text{arc cotg}\, Z_{\text{beob.}} < \text{arc cotg}\, Z_1 \quad \text{oder} \quad Z_{\text{beob.}} > Z_1.$$

Ich halte es für möglich, daß hierin die Erklärung für die Tatsache zu suchen ist, daß die soeben ausgesprochene Ungleichung nicht allein bei Zimmertemperatur für alle Metalle, sondern auch bei — 190° C für Au, Pt, W, Fe besteht (vgl. V, Tabelle 3).

Zusammenfassung: Die von Eucken geforderte Zerlegung des Wärmeleitvermögens der Metalle in eine Summe aus metallischem und Isolatorleitvermögen schien früher unvereinbar mit den Tatsachen, daß erstens der von Eucken ebenfalls geforderte Korngrößeneffekt auf das Isolatorleitvermögen der Metalle fehlte (V), zweitens das Isolatorleitvermögen keineswegs deutlicher hervortrat, wenn das metallische Leitvermögen durch Verfestigung oder Verunreinigung des Metalls stark herabgesetzt wurde. Die von Eucken und seinen Mitarbeitern gewonnenen neuen Erkenntnisse über die Wärmeleitung von Isolatoren haben jedoch den Standpunkt wesentlich verändert. Denn erstens fehlt der Korngrößeneffekt auch bei regulär kristallisierenden Isolatoren, zweitens wird auch das Wärmeleitvermögen von Isolatoren durch Verunreinigung herabgesetzt, braucht sich also nicht in dem früher erwarteten Maße bemerklich zu machen.

Wenn demnach einerseits die Euckensche Forderung $\lambda = \lambda_i + \lambda_m$ im Prinzip anerkannt werden kann, so scheint es doch zweifelhaft, ob das Isolatorleitvermögen besonders in tiefer Temperatur so hohe Beträge annimmt, wie sie Eucken errechnet. Auch wird in seiner Schlußfolgerung, daß das Lorenzsche Gesetz in tiefer Temperatur ungültig sei, ein Opfer gesehen, das man im Hinblick auf die Sommerfeldsche Theorie ungern hinnehmen mag.

Es wird deshalb versucht, unter Aufgabe der früheren rein formalen Zerlegung des Wärmewiderstandes der Metalle in zwei Summanden, denen eine physikalische Bedeutung kaum untergelegt werden kann, den wesentlichen Teil der Ergebnisse von Goens und Verfasser durch die Annahme zu deuten, daß es zwei Arten von Elektronenbewegungen gibt, deren eine mit, deren andere ohne Wärmetransport stattfindet. Danach zerfiele das elektrische Leitvermögen $\varkappa$ in zwei Summanden $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, das Wärme-

leitvermögen λ wäre $\varkappa_1 T$ proportional, aber von $\varkappa_2$ unabhängig. Das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz wäre also für die Elektronenbewegung erster Art bis zu tiefen Temperaturen hin gültig, die von Sommerfeld errechnete Konstante für $\lambda/(\varkappa_1 T)$ annehmbar.

Allerdings reicht die neue Hypothese nicht aus, um die Fälle zu erklären, in denen für reine Metalle $[L] > Z_1$ oder auch für unreine Metalle $Z_{\text{beob.}} > Z_1$ ist. Hier scheint es notwendig, das Isolatorleitvermögen zur Erklärung heranzuziehen.

Die verschiedenen Deutungsversuche der isothermen Geraden unterscheiden sich in charakteristischer Weise durch ihre Folgerungen für das Gebiet der Supraleitung:

Am Supraleitungspunkt würde nach der neuen Hypothese (Einführung der Elektronenbewegungen erster und zweiter Art) keinerlei Änderung des Wärmeleitvermögens eintreten. Denn dies wäre proportional dem elektrischen Leitvermögen erster Art, welches am Supraleitungspunkt seinen Wert behält (Abschnitt 3).

Nach der älteren Darstellung von Goens und Verfasser (Additivität des Wärmewiderstands aus einem von ϱ unabhängigen und einem ϱ proportionalen Anteil) wäre am Supraleitungspunkt eine Änderung des Wärmeleitvermögens, wenn auch nur in geringem Betrage, zu erwarten (vgl. VI, S. 159).

Nach Euckens Darstellung (Additivität des Wärmeleitvermögens aus dem Isolatorleitvermögen und dem mit $1/\varrho$ proportionalen metallischen Leitvermögen) hätte man Grund, eine große Steigerung des Wärmeleitvermögens am Supraleitungspunkt anzunehmen*, die bekanntlich von Kamerlingh Onnes und Holst bei Quecksilber nicht gefunden werden konnte.

Eine Entscheidung können hier erst weitere Versuche bringen.

---

* Herr Eucken ist allerdings anderer Ansicht; vgl. ZS. f. phys. Chem. **111**. 445, 1924.

Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen*.

Von **Gerhard Kirsch** in Wien und **Hans Pettersson** in Göteborg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1928.)

Die Faktoren, welche die Ausbeute an Atomtrümmern bestimmen, werden besprochen und die Unterschiede zwischen den neuerdings von Bothe und Fränz mit dem Spitzenzähler gefundenen Werten und den früher in Wien nach verschiedenen Methoden erhaltenen diskutiert. Die von den erwähnten Autoren vorgeschlagene Erklärung, daß bei den Szintillationszählungen in Wien individuelle β-Teilchen beobachtet und für H-Teilchen gehalten wurden, wird als unhaltbar zurückgewiesen. Anstatt dessen werden die Unterschiede, insofern sie nicht auf verschiedenen Versuchsbedingungen beruhen, auf ein Versagen des Spitzenzählers, die H-Teilchen quantitativ zu registrieren, zurückgeführt. Bei den Versuchen von Bothe und Fränz nach der Vorwärtsmethode dürften natürliche H-Teilchen aus Wasserstoffverunreinigungen zu übertriebenen Ausbeutezahlen geführt haben. Die Versuche, retograde Atomtrümmer zu finden, welche nach ihrer Erklärung durchweg negativ verliefen, werden anders gedeutet, und zwar in positivem Sinne. Besonders bei Kohlenstoff bedeuten die Ergebnisse von Bothe und Fränz, richtig aufgefaßt, eine Bestätigung für die in Wien gefundene Zertrümmerbarkeit dieses Elements, da die einzige sonst übrigbleibende Erklärung, daß eine stark übernormale Streuung von α-Teilchen vorliegt, sowohl auf Grund theoretischer Überlegungen wie im Lichte neuer Versuche nicht zulässig ist.

Bekanntlich wurden auf dem Gebiet der Atomzertrümmerung die meisten Versuche nach der Szintillationsmethode ausgeführt. Erst nachdem E. A. W. Schmidt hier in Wien nachgewiesen hatte, daß auch mit den relativ langsamen α-Teilchen aus Polonium eine beträchtliche Zahl von Atomtrümmern mit überwiegend ganz kurzer Reichweite ausgelöst werden**, konnte diese, früher für unwirksam gehaltene Substanz, anstatt RaC oder ThC als Quelle der α-Strahlen verwendet werden. Diese Entwicklung ergab nicht nur wesentlich verbesserte Sichtbarkeitsbedingungen bei den Szintillationszählungen, sondern eröffnete außerdem der Verwendung von anderen Beobachtungsmethoden einen Weg, nämlich der photographischen, der Wilsonmethode, sowie der elektrischen Methode mit der Zählkammer, welche früher wegen der starken durchdringenden Strahlung aus RaC oder ThC unbrauchbar waren***. Die in Wien besonders nach den beiden ersterwähnten Methoden ausgeführten Beob-

* Vgl. auch Mitt. Ra. Inst. 225; Wien. Ber. **137**, 1928.

** Mitt. Ra. Inst. 178, Wien. Ber. **134**, 385, 1925; ZS. f. Phys. **42**, 721, 1927.

*** Die schöne Untersuchungsmethode von P. M. S. Blackett, Proc. Roy Soc. **107**, 329, 1925 eignet sich wegen der sehr kleinen zur Verwendung gelangenden Intensität der α-Strahlung nicht für die Sichtbarmachung von Atomtrümmern in größerer Zahl.

achtungen ergaben eine Stütze für die nach der Szintillationsmethode gewonnenen Resultate.

Vor kurzem sind zwei Arbeiten von W. Bothe und H. Fränz erschienen, worin über Versuche berichtet wird, Atomtrümmer aus verschiedenen, mit α-Teilchen aus Polonium bestrahlten Elementen mittels des elektrischen Spitzenzählers nachzuweisen. In der ersten Arbeit* wurde wegen zu geringer Intensität der Strahlungsquelle nur nach der „Vorwärtsmethode" gearbeitet, und zwar bei den meisten der untersuchten Elemente mit negativem Resultat. In der zweiten Arbeit** wurden außer weiteren Messungen mit einem erheblich stärkeren Po-Präparate nach der Vorwärtsmethode auch Versuche beschrieben, deren Zweck es war, Atomtrümmer aus einigen Elementen nach der von uns zuerst eingeführten „Rückwärtsmethode" nachzuweisen. Die Resultate der letzterwähnten Versuche waren durchweg negativ. Bei keinem der vier untersuchten Elemente konnte nach Ansicht der Autoren eine sicher faßbare Zahl von Atomtrümmern beobachtet werden. Da die Autoren jedoch glauben, auf Grund dieser Versuche einen Schiedsspruch fällen zu können über die zwischen früheren Ergebnissen in Cambridge und in Wien noch bestehenden Diskrepanzen, erscheint eine Nachprüfung der veröffentlichten Versuchsergebnisse und der ihnen gegebenen Deutung von unserer Seite geboten. Dieser Diskussion müssen einige allgemeine Bemerkungen über die Faktoren, welche die Ausbeute von Atomtrümmern beeinflussen, vorausgeschickt werden.

Die Abhängigkeit an Zahl und Reichweite der Atomtrümmer von den Versuchsbedingungen. Die Zahl und Reichweite der unter gegebenen Versuchsbedingungen zu erwartenden Atomtrümmer ist von Element zu Element verschieden. Schon die frühen Versuche von Rutherford und Chadwick*** zeigten, daß gewisse Leichtelemente besonders weitreichende Atomtrümmer geben, nämlich fünf Elemente vom Atomgewichtstypus $4n + 3$ und außerdem noch Stickstoff. Andere Leichtelemente, besonders die mit gerader Atomnummer, geben, insofern ihre Zertrümmerbarkeit festgestellt worden ist, relativ wenig weitreichende Atomtrümmer. Bei einem gegebenen Element ist die Reichweite der Atomtrümmer sowohl von der Reichweite der zertrümmernden α-Teilchen (R_α) als von dem Winkel Φ abhängig, welche die Richtung der Primärstrahlung und die der zur Beobachtung gelangenden Sekundärstrahlung

* ZS. f Phys. **43**, 456, 1927, Die Naturwiss. **15**, 445, 1927.
** ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928, Die Naturwiss. **16**, 204, 1928.
*** Phil. Mag. **42**, 809, 1921.

einschließen. Beispielsweise gab Aluminium mit schnellen α-Teilchen von $R_\alpha = 8{,}6$ cm noch über die Absorptionsgrenze von 100 cm Luftäquivalent hinaus beobachtbare H-Teilchen. Mit $R_\alpha = 6{,}0$ cm sank die maximale Reichweite der H-Teilchen auf 70 cm, und mit α-Teilchen von nur $R_\alpha = 4{,}9$ cm konnten außerhalb der Reichweitengrenze 30 cm keine H-Teilchen beobachtet werden. Mit dieser Abnahme an maximaler Reichweite ist naturgemäß auch eine starke Verminderung an Zahl der H-Teilchen, welche bei einer bestimmten Absorption noch gezählt werden können, verbunden.

So war die Zahl der H-Teilchen, welche nach den erwähnten Autoren bei der Absorption 40 cm aus Aluminium beobachtet wurden, für die schnellsten α-Teilchen, $R_\alpha = 8{,}6$ cm, etwa sechsmal größer als für $R_\alpha = 6{,}0$ cm. Diese Abhängigkeit zwischen Reichweite der Atomtrümmer und derjenigen der sie erzeugenden α-Teilchen ist nach den Erfahrungen in Wien auch bei weiterer Abnahme der Primärreichweite und bei anderen Elementen vorhanden.

Auch von dem Winkel Φ sind sowohl die maximalen Reichweiten der Atomtrümmer als auch besonders die einer bestimmten Absorption entsprechenden Ausbeutezahlen abhängig. Nach Rutherford und Chadwick gab Aluminium, mit RaC α-Teilchen bestrahlt, vorwärts gerichtete H-Teilchen von der maximalen Reichweite 90 cm, rückwärts gerichtete von nur 70 cm. Bei Stickstoff war der relative Unterschied noch erheblich größer, 40 cm bzw. 18 cm. Bei mehreren Elementen können diese Unterschiede nur zum Teil auf eine Mitbewegung des Atomkerns im Augenblick des Zerfalls zurückgeführt werden*, sind aber jedenfalls dementsprechend bei den allerleichtesten Elementen besonders stark vorhanden. Eine einfache Rechnung zeigt, daß, wenn man auch nur die Mitbewegung des Atomkerns, verursacht durch den Stoß des α-Teilchens, in Betracht zieht, ein H-Teilchen, welches von einem zentral anstoßenden α-Teilchen aus Polonium, $R_\alpha = 3{,}9$ cm, in einem Kohlenstoffkern erregt wird und nach vorn mit einer Reichweite von 4 cm hinausfliegt, bei einer Emission nach entgegengesetzter Richtung nur 0,5 cm weit würde fliegen können. Sogar ein Winkelunterschied von nur 30^0, z. B. zwischen $\Phi = 90^0$ und $\Phi = 120^0$, wie er bei verschiedenen Versuchsanordnungen

* Tatsächlich scheint die Abhängigkeit der Reichweite der Atomtrümmer von dem Winkel bei der Mehrzahl der hierauf untersuchten Elemente in noch stärkerem Ausmaß vorhanden zu sein, als dieser Annahme entspricht. Vgl. H. Pettersson, Proc. Phys. Soc. **36**, 194, 1924 und G. Kirsch, Phys. ZS. **26**, 457, 1925.

öfters vorkommt, entspricht im vorliegenden Falle einem Unterschied an Reichweite zwischen 1,7 cm und 1 cm oder mehr als 40 %.

Eine für die Diskussion wichtige Folgerung aus dieser Tatsache ist, daß Ergebnisse von Atomzertrümmerungsversuchen, welche mit α-Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit und unter gewissen Winkelbedingungen ausgeführt wurden, sich nicht ohne weiteres vergleichen lassen mit solchen, bei denen die Versuchsbedingungen ganz anders waren. So z. B. können die Versuche von Bothe und Fränz mit den langsamen α-Teilchen aus Polonium unter einem Winkel von im Mittel $\Phi = 127^0$ weder bezüglich der Reichweite der beobachteten Atomtrümmer noch bezüglich ihrer Zahl mit den Versuchen von Stetter, Schmidt u. a. hier im Institut verglichen werden, bei denen die Reichweite der Primärstrahlen im allgemeinen wesentlich höher, bis 6 oder 7 cm, und die Winkelbedingungen zum Teil auch recht verschieden waren.

Die nach verschiedenen Methoden hier im Institut ausgeführten Versuche zeigen, daß man mit Polonium als Strahlungsquelle, besonders aus den leichteren Elementen, sehr kurzreichende Atomtrümmer von rückwärtiger Emissionsrichtung erhält, deren sichere Erfassung bei ungenügender Präparatstärke oder unter ungünstigen Ausbeuteverhältnissen recht schwierig sein kann. Um auf die relativ kleine, in unserem Zählmikroskop beobachtete Schirmfläche eine noch sicher feststellbare Zahl von Szintillationen in einer Zählperiode zu erhalten, waren bei unseren Ausbeuteverhältnissen im allgemeinen 5 bis 7 H-Teilchen pro Million α-Teilchen erforderlich. Bei den viel größeren Zahlen der bei Minimalabsorption von uns beobachteten Teilchen spielt eine derartige Unsicherheit eine untergeordnete Rolle. Bei dem besonders mit Polonium als Strahlungsquelle vorhandenen jähen Abfall an Zahl der H-Teilchen mit vergrößerter Absorption war dies nicht mehr der Fall. Wir haben auch deswegen stets den mehr qualitativen Charakter des Verlaufs unserer Absorptionskurven hervorgehoben und den daraus ermittelten Ausbeuteziffern, außer den bei Minimalabsorption gefundenen, keine höhere Genauigkeit beigemessen. Dies verhindert aber nicht, daß für die Diskrepanzen zwischen unseren Werten für die Atomtrümmer außerhalb der Reichweite der reflektierten α-Teilchen und den Zahlen von Bothe und Fränz andere Erklärungen gesucht werden müssen.

Die Sichtbarkeit von β-Szintillationen. In diesem Sinne haben Bothe und Fränz der Meinung Ausdruck gegeben, daß bei den Szintillationszählungen in Wien von individuellen β-Teilchen hervor-

gerufene Lichtblitze mit der hier verwendeten „extrem lichtstarken" Optik beobachtet worden sind und für H-Szintillationen gehalten wurden*.

Nun wurden schon von dem Begründer der Szintillationsmethode, E. Regener**, Versuche ausgeführt, um die mit individuellen β-Teilchen möglicherweise erregten Szintillationen nachzuweisen. Er fand Zinksulfid für diesen Zweck als Szintillationssubstanz unverwendbar wegen seines Nachleuchtens und benutzte anstatt dessen Barium-Platincyanür. Mit einer großen Zahl von β-Teilchen, etwa 50 pro Sekunde auf jedes Quadratmillimeter des Schirmes einfallend, konnte er eine „szintillierende Fluoreszenz" beobachten, welche an die mit zahlreichen α-Teilchen erregte Wirkung einigermaßen erinnerte. Von individuellen β-Teilchen konnten aber keine Szintillationen beobachtbar gemacht werden. Die bei diesen Versuchen von Regener verwendete Optik scheint an Lichtstärke unserem gewöhnlichen Zählmikroskop „Watson II" recht ähnlich gewesen zu sein, ein Zeiss Apochromatobjektiv von n. a. = 0,65, verglichen mit unserem Watson Holoscopic von n. a. = 0,70, wobei allerdings unser Zählmikroskop wegen der beträchtlichen Größe sowohl des Gesichtsfeldes als auch des Austrittsbündels der Lichtstrahlen aus dem Okular, bis knapp an die physiologisch zulässige Grenze, kaum so gut ausgenutzt werden konnte als das von Regener benutzte***.

Auch in Wien haben wir wiederholt im Verlauf unserer Untersuchungen mit unserem gewöhnlichen Zählmikroskop und unseren geübtesten Zählern vergebens versucht, mit β-Teilchen verschiedener Geschwindigkeit erzeugte Szintillationen zu beobachten, und sind zu dem Resultat gekommen, daß dies jedenfalls mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht möglich sein dürfte. Eine der von Regener beobachteten ähnliche szintillierende Fluoreszenz oder eher ein nordlichtähnliches Flackern des Schirmhintergrundes haben wir nur mit sehr starken RaC-Präparaten als Strahlungsquelle bemerkt, mußten aber immer das mit abnehmender Präparatstärke verbundene Aufhören dieses Flackerns abwarten, ehe die gänzlich davon verschiedenen, nadelstich-

---

* Naturwissenschaften **16**, 204, 1928, vergleiche unsere Antwort ebenda **16**, 463, 1928.

** Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**, 78, 351, 1908.

*** Vergleiche die Diskussion der für Szintillationszählung verwendeten Optik in unserer früheren Mitteilung in ZS. f. Phys. **42**, 9, 649, 1927. Unsere Optik als „extrem lichtstark" schlechthin zu bezeichnen, ist irreführend, wiewohl sie im Vergleich mit den früher verwendeten Hilfsmitteln in dieser Beziehung einen wesentlichen Fortschritt bedeutet.

feinen Szintillationen von den Atomtrümmern in wachsender Anzahl sichtbar wurden*.

Abgesehen von diesen negativen Versuchsresultaten, β-Szintillationen zu erfassen, spricht vor allem gegen den Erklärungsversuch, daß die mit den zehn- bis hunderttausendmal stärker β-strahlenden RaC-Präparaten hier gefundenen Ausbeutezahlen an Atomtrümmern nicht viel höher waren als die mit Polonium erhaltenen. Daß die Erklärung außerdem nicht auf die in einem stark ablenkenden Magnetfeld ausgeführten massenspektroskopischen Beobachtungen von Stetter angewandt werden kann, ist offenbar. Über einige in letzter Zeit mit von β-Aktivität ganz freien Poloniumpräparaten in einem starken Magnetfeld ebenfalls ausgeführten Versuche, die rückwärts gerichteten Atomtrümmer aus einigen Leichtelementen zu zählen, soll weiter unten berichtet werden. Die Möglichkeit daß eine K-Strahlung aus der α-bestrahlten Substanz, die für die Wirkung des Spitzenzählers eine unangenehme Komplikation bedeutet, mit einer im Falle von Aluminium auslösbaren Ionenzahl von etwa hundert Ionenpaaren pro Quant, sichtbare Szintillationen verursachen könne, braucht wohl nicht diskutiert zu werden.

Die Eichung des Spitzenzählers. Um sich davon zu überzeugen, ob ihr Spitzenzähler auf die Atomtrümmer quantitativ reagiert, haben Bothe und Fränz eine Art von Selbsteichung verwendet. In zwei unmittelbar aneinandergrenzenden Zählkammern fällt ein schmales Bündel von Teilchen aus einer H-Strahlenquelle. Durch Vergleich der von der zweiten Kammer für sich allein registrierten Teilchen mit den von beiden registrierten (zeitlich koinzidierenden) Stößen berechnen sie die mutmaßlich vorhandene Gesamtzahl von Teilchen ebenso wie den Bruchteil davon, den jede Kammer für sich registriert. Es ist klar, daß diese Methode nur dann zum Ziele führen kann, wenn jedem Teilchen eine gleiche Wahrscheinlichkeit registriert zu werden zukommt. Dies setzt aber eine homogene Strahlung voraus, während Bothe und Fränz als Quelle ihrer H-Strahlen Paraffin unter Polonium-α-bestrahlung benutzten, und zwar so, daß alle möglichen Reichweiten von 7 cm bis Null vorhanden waren. Unter solchen Bedingungen kann man überhaupt nicht von einer bestimmten Registrierungswahrscheinlichkeit reden, und die Vergleichsmethode kann ganz irreführende Resultate geben. Es ist keinesfalls ausgeschlossen, daß über die berechnete „Gesamtausbeute“

* Für diese und andere technische Einzelheiten über unsere Methodik verweisen wir auf die Darstellung in der Monographie „Atomzertrümmerung“, Kapitel VIII, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1926.

hinaus ein beträchtlicher Bruchteil oder gar eine Überzahl von H-Teilchen durch die Kammern geflogen sind, ohne von einer von ihnen registriert zu werden*. Ein Versuch mit einer anderen Methode, z. B. mit der Szintillationsmethode den elektrischen Zähler auf seine Effektivität zu prüfen, scheint nicht ausgeführt worden zu sein.

Wie später gezeigt werden soll, wird die eben ausgesprochene Vermutung, wenigstens im Falle der rückwärts gerichteten Teilchen, wo überwiegend Atomtrümmer von sehr kurzer Reichweite beobachtet werden müssen, durch einen Vergleich mit unseren nach der Szintillationsmethode erhaltenen Versuchsresultaten wesentlich gestärkt. Die öfters geäußerte Meinung, daß der Spitzenzähler wegen seiner hohen Empfindlichkeit alles registriert, ist jedenfalls schon durch diese Selbsteichung im Falle des wasserstoffgefüllten Zählers (gefundener Ausbeutekoeffizient 0,66) widerlegt.

Versuche nach der Vorwärtsmethode.

Die direkte Methode, bei der die nach vorn, d. h. in der Richtung der weiterfliegenden α-Teilchen hinausgeschleuderten Atomtrümmer beobachtet werden, ist historisch die erste und die, welche die einfachsten Versuchsbedingungen und die kleinste Intensität der Strahlungsquelle erfordert. Ihr Hauptmangel ist aber, daß sie nur die Beobachtung von Atomtrümmern relativ großer Reichweite erlaubt. Messungen innerhalb der Reichweite der α-Teilchen selbst sind nach dieser Methode nicht möglich, aber noch bis zum vierfachen Wert dieser Reichweite wird der strenge Nachweis von echten Atomtrümmern durch ein kaum zu vermeidendes Mitauftreten von „natürlichen" H-Teilchen aus Wasserstoffverunreinigungen erschwert. Falls bei Versuchen nach dieser Methode hohe Ausbeutezahlen erhalten werden, deren Absorptionskurve einer mit „natürlichen" H-Teilchen gefundenen ähnelt, so ist die Deutung, daß die beobachteten Teilchen größtenteils keine Atomtrümmer sind, naheliegend, besonders falls die maximale Reichweite mit der für natürliche H-Teilchen zu erwartenden nahe übereinstimmt. Bekanntlich waren es diese Komplikationen seitens der natürlichen H-Strahlen, welche seinerzeit zur Entwicklung der indirekten Methoden in der Atomzertrümmerung führten.

In der ersten Veröffentlichung von Bothe und Fränz wurden mangels stärkerer Präparate nur Versuche nach der Vorwärtsmethode

* Auf die Unzulänglichkeit dieser Methode der Selbsteichung mit einer geschwindigkeitsheterogenen H-Strahlung ist im Falle der Szintillationsmethode schon früher von uns hingewiesen worden, ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927.

ausgeführt. Vier von den untersuchten Elementen ergaben dabei H-Teilchen, und zwar gab sowohl Stickstoff, untersucht als Paracyan, wie Aluminium solche, deren maximale Reichweite, 16 cm, mit der von natürlichen H-Teilchen, erregt mit α-Teilchen aus Polonium, übereinstimmte. Magnesium ergab eine um wenige Zentimeter kürzere maximale Reichweite, und nur Bor gab eine über die erwähnte Grenze von 16 cm hinaus beobachtbare Zahl von Teilchen, deren maximale Reichweite etwa 22 cm betrug. Nach dem schon Angeführten ist die Annahme naheliegend, daß bei diesen Versuchen natürliche H-Teilchen aus Wasserstoff zum beobachteten Effekt wesentlich beigetragen haben. Nur bei Bor erscheinen die Teilchen mit mehr als 16 cm Reichweite als unzweifelhafte Atomtrümmer.

Außer den erwähnten vier Elementen wurde mit derselben Versuchsanordnung noch eine Zahl von anderen Leichtelementen geprüft, und zwar mit durchweg negativem Resultat. Unter diesen waren auch Fluor, Natrium und Phosphor neben einigen anderen von den Cambridger Physikern mit positivem Resultat auf Atomtrümmer untersuchten Elementen*. Bei den drei erwähnten Grundstoffen ist diese Diskrepanz einigermaßen auffallend, weil dieselben, bestrahlt mit α-Teilchen aus Ra C, neben Aluminium die aller weitreichendsten H-Teilchen ergaben. Auch mit den langsameren Teilchen aus Polonium hätte man bei Fluor, Natrium und Phosphor viel eher ein positives Ergebnis erwartet als bei Stickstoff, nicht zu sprechen von Magnesium, welches Element wegen der relativ kleinen Reichweite seiner Atomtrümmer erst nachträglich in Cambridge als zertrümmerbar gefunden wurde.

Daß mit Kohlenstoff und Sauerstoff unter den angegebenen Versuchsbedingungen kein Effekt gefunden wurde, steht in keinem Widerspruch mit den Wiener Befunden, da aus keinem der beiden Elemente mit α-Teilchen aus Polonium Atomtrümmer von einer 6 cm übersteigenden Reichweite hier beobachtet wurden.

Von den in dieser Arbeit gebrachten Resultaten erscheint somit als das einzig sichergestellte, daß aus dem Element Bor die langsamen α-Teilchen von Polonium noch H-Teilchen von beträchtlicher Geschwindigkeit erregen können. Daß dies bei einem anderen Leichtelement auch der Fall ist, wurde schon früher von E. A. W. Schmidt in Wien nachgewiesen, der aus Aluminium mit Polonium als Strahlungsquelle H-Teilchen nach vorn mit mehr als 18 cm bis zu über 50 cm Reichweite

* ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927.

nach der Szintillationsmethode nachweisen konnte*. Innerhalb der Reichweite der natürlichen H-Teilchen wurden die Beobachtungen aus erwähnten Gründen als unsicher angesehen.

In der letzten Arbeit von Bothe und Fränz werden weitere Versuche nach der Vorwärtsmethode mitgeteilt mit einer wesentlich höheren Intensität der Strahlungsquelle. Auch hier ergaben sich dieselben vier Elemente als zertrümmerbar. Die maximale Reichweite der mutmaßlichen Atomtrümmer aus Stickstoff fanden sie diesmal zu 17 cm. Mit Bor wurde eine Absorptionskurve komplizierterer Gestalt erhalten, die auf das Vorkommen von zwei Teilchengruppen verschiedener Reichweite deuten soll, von denen die weiterreichende bei 30 cm aufhört. Die Verfasser wollen diese beiden Teilchengruppen auf je eines von den beiden Borisotopen zurückführen. Aluminium und Magnesium gaben wesentlich niedrigere Ausbeutezahlen und flacher verlaufende Absorptionskurven.

Es ist von Interesse, die von Bothe und Fränz bei Bor und bei Stickstoff ermittelten Ausbeutezahlen etwas näher zu untersuchen. Aus Paracyan wird eine Ausbeute pro Million α-Teilchen von 9 H-Teilchen mit einer 10 cm übersteigenden Reichweite angegeben. Eine Umrechnung auf reinen Stickstoff scheint von den Verfassern nicht ausgeführt worden zu sein und würde diese Ausbeute auf beinahe das Doppelte oder etwa 17 pro Million erhöhen, der Stickstoffgehalt von reinem Paracyan zu 54 % berechnet. Macht man nun für Stickstoff dieselbe Annahme, wie sie von Chadwick für Aluminium gemacht wird, daß die α-Teilchen bei der Restreichweite 3 cm aufhören, H-Teilchen von beobachtbarer Reichweite, also in diesem Falle 10 cm, auszulösen, so wäre diese Ausbeutezahl auch auf 1 cm Luftäquivalent der bestrahlten Substanz bezogen und man hätte dann mit RaC als Strahlungsquelle, dessen α-Teilchen über 4 cm von deren Weglänge zertrümmerungsfähig wären, die vierfache Ausbeute zu erwarten, d. h. 36 bzw. 68 pro Million, je nachdem man die Umrechnung auf reinen Stickstoff als ausgeführt voraussetzt oder nicht. Dabei ist übrigens außer acht gelassen, daß die schnelleren α-Teilchen aus RaC höchstwahrscheinlich eine bedeutend größere Zahl von weitreichenden H-Teilchen ($R > 10$ cm) pro Zentimeter ihrer Bahn auslösen müssen als die langsameren Polonium-α-Teilchen.

Bei dieser Ausbeuteberechnung sind die Atomtrümmer von weniger als 10 cm Reichweite, deren Vorhandensein in beträchtlicher Zahl aus der Gestalt der Absorptionskurven hervorgeht, gar nicht berücksichtigt

* Die Naturwiss. **14**, 620, 1926.

worden. Falls dieselben auch in einer Berechnung der Gesamtausbeute, beispielsweise bis zu einer Minimalabsorption von 6 cm herab, mit einbegriffen werden könnten, so müßten die Zahlen eine wesentliche Steigerung erfahren und mit RaC schätzungsweise 50 bis 100 pro Million, je nach den Voraussetzungen, erreichen oder gar übersteigen.

Nimmt man andererseits die untere Grenze der Reichweite der noch zertrümmerungsfähigen α-Teilchen niedriger an, z. B. bei 2 cm anstatt bei 3 cm, so würden die mit RaC zu erwartenden Ausbeutezahlen eine dementsprechende Reduktion erfahren. Andererseits wäre dann auch nach einer von Chadwick angeführten Betrachtung über den mutmaßlichen Zusammenhang zwischen einer minimalen Reichweite der zertrümmerungsfähigen α-Teilchen und der von ihnen ausgelösten Atomtrümmer* eine beträchtliche Vermehrung der Ausbeute an H-Teilchen von weniger als 10 cm Reichweite vorauszusetzen, deren Vorhandensein auf die mit RaC zu erwartende Ausbeute, wegen des erwähnten Zusammenhangs zwischen Reichweite der Primär- und der Sekundärstrahlung, einen steigernden Einfluß ausüben müßte. Jedenfalls sieht man, daß aus den Messungen von Bothe und Fränz nach der Vorwärtsmethode eine Ausbeute an schnellen Atomtrümmern aus Stickstoff hervorgeht, welche wohl an und für sich vollkommen vergleichbar ist mit denen, welche wir bei anderen Leichtelementen gefunden haben, aber mit dem wesentlichen Unterschied, daß wir die zahlreichen, ganz kurzreichenden, bei Minimalabsorption beobachtbaren Teilchen in die Ausbeuteberechnung mit einbegriffen haben.

Bei Bor ist das Resultat dem bei Stickstoff ganz ähnlich. Als Ausbeute bei einer Minimalabsorption von 10 cm findet man nach Bothe und Fränz für dieses Element beinahe 14 H-Teilchen pro Million. Mit den schnelleren α-Teilchen aus RaC wäre somit eine Ausbeute von 56 bzw. 35 pro Million zu erwarten, je nachdem man die Grenze der Zertrümmerungsfähigkeit bei $R = 3$ cm oder bei $R = 2$ cm voraussetzt. Dabei ist wiederum die anscheinend beträchtliche Zahl von Atomtrümmern mit weniger als 10 cm Reichweite nicht mit berücksichtigt, welche mit RaC als Strahlungsquelle einen Extrazuschuß an weitreichenden Teilchen ergeben würden. Geht man schließlich auf die Annahme von Bothe und Fränz ein, daß die beiden Gruppen der H-Teilchen aus Bor je einem von den beiden Borisotopen entstammt, so erhöht sich die Ausbeutezahl für das leichtere, aber nur zu etwa 20 % vorhandene B^{10} beträchtlich. Besonders

* Phil. Mag. **2**, 1056, 1926.

wird dies der Fall, wenn man in Analogie mit den früheren Befunden, daß Elemente vom Atomgewichtstypus $4n + 3$ die weitreichendsten Atomtrümmer geben, annimmt, daß die Gruppe von 3,5 pro Million und $16\,\text{cm} < R < 30\,\text{cm}$ dem B^{11} entstammt, die zahlreichere Gruppe von $10\,\text{cm} < R < 16\,\text{cm}$ mit 10 Teilchen pro Million dagegen dem B^{10}. Vom letzteren Isotop in reiner Form müßte dann von H-Teilchen mit mehr als 10 cm Reichweite eine Ausbeute von 200 bzw. 125 pro Million α-Teilchen aus RaC erwartet werden, je nachdem man die untere Grenze von zertrümmernder Reichweite bei 3 cm oder bei 2 cm annimmt.

Würde man die hier angeführten, auf Grund der Messungen von Bothe und Fränz nach der Vorwärtsmethode ermittelten Ausbeutezahlen einer Berechnung der Kerndimensionen bei Bor und Stickstoff zugrunde legen, so kämen Werte heraus, die keineswegs die sonst von den Verfassern unterstrichene Übereinstimmung mit den Cambridger Ergebnissen aufweisen würden.

Die einfachste Erklärung für diese Beobachtungen bei Stickstoff und Bor scheint die Annahme zu sein, daß die Mehrzahl der von Bothe und Fränz gezählten Teilchen aus Stickstoff natürliche H-Teilchen waren, welche einer Wasserstoffverunreinigung der untersuchten Substanz entstammten. Bei Bor gilt dasselbe für die weniger weitreichende Gruppe von Teilchen mit $R < 16\,\text{cm}$. Diese beiden Substanzen durch Erhitzen vollständig von Wasserstoff zu befreien, dürfte besonders bei dem zersetzbaren Paracyan Schwierigkeiten bereiten. Bei Bor zeigt ein Vergleich zwischen den in der ersten Veröffentlichung nur graphisch wiedergegebenen Absorptionskurven untereinander, daß die Zahl der H-Teilchen mit mehr als 10 cm Reichweite bei dieser Gelegenheit nur etwa ein Drittel von der Ausbeute bei Stickstoff betrug. Nach der zweiten Arbeit wäre das Verhältnis umgekehrt, wie 3 : 2, was den Verdacht, daß die untersuchten Borproben einen beträchtlichen, von Fall zu Fall schwankenden Wasserstoffgehalt enthielten, verstärkt.

Daß mit beiden Elementen wirkliche Atomtrümmer in gewisser Zahl bei Absorptionen von weniger als 16 cm vorhanden waren, ist bei Bor selbstverständlich, bei Stickstoff sehr wahrscheinlich. Nur dürften sie in beiden Fällen durch eine beträchtliche Zahl von natürlichen H-Teilchen überlagert sein.

Wir haben diese Beobachtungen von Bothe und Fränz nach der Vorwärtsmethode etwas ausführlicher behandelt, weil sie ein Beispiel geben, wie notwendig es ist, bei Versuchen auf dem Gebiet der Atom-

zertrümmerung die in früheren Arbeiten hervorgehobenen Komplikationen seitens anderer Strahlungsgattungen, in diesem Falle natürliche H-Teilchen, zu berücksichtigen.

Versuche nach der Rückwärtsmethode.

Durch den Übergang zu größeren Winkeln zwischen Primär- und Sekundärstrahlung, bis zu 150°, und Arbeiten in Helium, später in Vakuum, gelang es uns hier in Wien, die Untersuchung an Atomtrümmern mit sehr kleiner Absorption, 0,1 bis 0,2 cm Luftäquivalent, in ihrem Weg auszuführen und somit auch ganz kurzreichende Teilchen zu beobachten. Schon bei den ersten Versuchen nach dieser Methode fiel die große Zahl der Teilchen bei Minimalabsorption auf, deren größtenteils sehr lichtschwache Szintillationen auf H-Teilchen kurz vor dem Ende ihrer Reichweite deuteten. Bei mehreren vorher nicht für zertrümmerbar gehaltenen Elementen konnten solche Szintillationen noch außerhalb der Reichweite von gestreuten α-Teilchen in beobachtbaren Zahlen festgestellt werden, und bei vier Grundstoffen: Bor, Kohlenstoff, Aluminium und Eisen, konnte von Stetter* mit seinem Massenspektroskop der strenge Nachweis, daß sie H-Teilchen mit einer dem Wert $e/m = 9650$ entsprechenden elektrisch-magnetischen Ablenkung sind, gebracht werden.

Die bei minimaler Absorption gefundenen, kurzweg als „Ausbeute bei Absorption Null“ bezeichnete Zahl von Teilchen erwies sich von Element zu Element im periodischen System zunehmend, während bekanntlich die Zahl der Atomtrümmer größerer Reichweite von einem Element zum anderen beträchtliche Schwankungen aufweist. Wie nach den oben entwickelten Gründen zu erwarten war, war die Ausbeute an Atomtrümmern mit einer die der gestreuten α-Teilchen übersteigenden Reichweite bei einem gegebenen Element abhängig von den Versuchsbedingungen, dem Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlung und der Reichweite der ersteren. Am unabhängigsten davon erwiesen sich die Ausbeutezahlen bei Absorption Null, und sie wurden deswegen von uns in erster Reihe angegeben, während, wie schon erwähnt, dem Verlauf der Absorptionskurven bei höheren Absorptionen ein mehr beschreibender Charakter zuerteilt werden müßte.

In diesen Ausbeutezahlen bei Absorption „Null“ war immer eine gewisse Zahl von gestreuten α-Teilchen mit einbegriffen, welche nicht

* ZS. f. Phys. **42**, 741, 1927.

ohne weiteres von den Atomtrümmern gesondert bestimmt werden konnte. Ein Vergleich mit den auf Grund von Rutherfords Streuungstheorie berechneten Zahlen von regelmäßig gestreuten α-Teilchen ergab bei einer Anzahl der untersuchten Elemente einen so großen Überschuß an beobachteten Teilchen, bis zu mehr als einer Zehnerpotenz, daß es als die naheliegendste Annahme erschien, sie zum größten Teil für Atomtrümmer zu halten. Auf Grund dieses Überwiegens von Atomtrümmern über die mutmaßliche Zahl der gestreuten α-Teilchen wurde in Wien seinerzeit auf ein Haftenbleiben des α-Teilchens an dem zertrümmerten Atomkern geschlossen*, eine Annahme, welche bekanntlich später durch die Untersuchungen von P. M. S. Blackett nach der Wilsonmethode bei dem Element Stickstoff bestätigt wurde.

In der letzten Arbeit von Bothe und Fränz liegen nun zum ersten Male Beobachtungen von unabhängiger Seite vor, welche nach unserer Meinung diese zuerst in Wien gemachten Beobachtungen bestätigen. Bei sämtlichen von ihnen nach der Rückwärtsmethode untersuchten Elementen finden sie nämlich mit ihren Zählkammern eine Zahl registrierbarer Stöße, welche die nach der Streuungstheorie zu erwartende Menge von reflektierten α-Teilchen um ein Vielfaches übertrifft. Nur unterscheidet sich die von ihnen vorgebrachte Deutung dieser Beobachtungen von der unsrigen und ist außerdem verschieden von Fall zu Fall.

Kohlenstoff. Die Ausbeute an Atomtrümmern bei Absorption Null ergab sich bei den Wiener Versuchen mit RaC als Strahlungsquelle zu wenigstens 60 pro Million α-Teilchen, mit Polonium nicht viel weniger, oder rund 50 pro Million. Wegen der im letzteren Falle besseren Sichtbarkeit der lichtschwachen Szintillationen dürfte der tatsächliche Unterschied größer sein. In beiden Fällen ergaben Zählungen unter besonders günstigen Sichtbarkeitsbedingungen Spitzenwerte, welche die hier angegebenen wesentlich überstiegen.

Die Versuche von Bothe und Fränz ergaben bei Kohlenstoff eine beträchtliche Zahl von Stößen innerhalb der Reichweite der gestreuten α-Teilchen, welche bei der kleinsten untersuchten Absorption nach den Berechnungen der Verfasser die auf Grund der Streuungstheorie zu erwartenden Werte um das Zehnfache übertraf**. Nun war es mit dem

* Mitt. Ra-Inst. 168 und 169, Wiener Ber. **133** [2a], 445 und 461, 1924.

** Falls es den Verfassern möglich gewesen wäre, bei noch größeren Streuwinkeln und kleineren Absorptionen die Teilchen aus Kohlenstoff quantitativ zu erfassen, so hätten sie Zahlen gefunden, welche die nach der Streuungstheorie berechneten Sollwerte nicht nur um das 10fache, sondern um das 25fache oder noch mehr übertreffen. Vergleiche Nachtrag zu dieser Arbeit.

Spitzenzähler bisher unmöglich, aus den Ausschlägen zu entscheiden, ob die registrierten Stöße einer α-Strahlung, einer H-Strahlung, Elektronen oder gar einer Wellenstrahlung zuzuschreiben sind. Da mit reinstem Graphit die beiden letzterwähnten Strahlungsarten nicht gut vorausgesetzt werden können, bleibt nur die Wahl zwischen gestreuten α-Teilchen und wirklichen Atomtrümmern. Bothe und Fränz haben die erstere Deutung vorgezogen, wohl wegen der Übereinstimmung zwischen der theoretisch zu erwartenden maximalen Reichweite von solchen Teilchen und dem von ihnen gefundenen Absorptionswert, wo sie keine weiteren Stöße mit Sicherheit feststellen konnten.

Nun haben Bothe und Fränz bei ihrer Berechnung der zu erwartenden Zahl von gestreuten α-Teilchen an den erwähnten vier Elementen anscheinend den Einfluß des „Stragglings", der sich bekanntlich in den letzten Millimetern der Bahn dieser Teilchen bemerkbar macht und eine beträchtliche Verminderung ihrer Zahl bewirkt, überhaupt nicht berücksichtigt. Dadurch müßten die theoretischen Absorptionskurven für die Streustrahlung aus Kohlenstoff und anderen Leichtelementen eine Verschiebung nach links erfahren, was die erwähnte Übereinstimmung recht fraglich erscheinen läßt. Außerdem bestehen, wie unten bei der Besprechung ihrer Resultate mit Aluminium auseinandergesetzt werden soll, Gründe, anzunehmen, daß sie mit den elektrischen Zählern, sowohl dem argongefüllten, als noch mehr mit dem wasserstoffgefüllten eine wesentlich größere Zahl von Teilchen übersehen haben, als der oben erwähnten „Selbsteichung" der Zähler entspricht.

Schließlich sprechen ihre eigenen Versuchsergebnisse für eine, wenn auch relativ kleine und deswegen nicht sicher erfaßbare Zahl von Stößen auch außerhalb der maximalen Reichweite der reflektierten α-Teilchen. Dennoch ist es nicht unwichtig, die von Bothe und Fränz als richtig angenommene Erklärung für die zahlreichen Teilchen kurzer Reichweite aus Kohlenstoff etwas näher zu untersuchen.

Abgesehen von den beiden leichtesten Elementen, Wasserstoff und Helium, ist anomale Streuung bisher mit Sicherheit nur bei Aluminium und Magnesium nachgewiesen worden. Theoretisch erklärt man diese Erscheinung am einfachsten aus einer elektrischen Polarisation des Atomkerns unter dem Einfluß des elektrostatischen Feldes des sich nähernden α-Teilchens*. Nach dieser Vorstellung wäre bei wachsender Kernnähe

* H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. 172. Wien. Ber. **133** [2a], 1924. Ark. f. Mat. Astr. och. Fys. **19** B, Nr. 2, 1925; W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 547, 1926; **28**, 181, 1927.

zunächst eine unternormale Streuung mit einem Defizit an gestreuten α-Teilchen im Verhältnis zur Theorie zu erwarten, welche zuerst zu einem Minimum der Relativzahl führt und dann wieder zu einem Anwachsen. Erst in unmittelbarer Nähe vom Kern soll die Streuung wieder normal werden, um sodann eine schnell zunehmende Übernormalität, von der r^{-9} proportionalen Kraft verursacht, zu zeigen. Experimentell wurde bei Aluminium von Rutherford und Chadwick sowohl eine minimale Streuung bei einer Reichweite der α-Teilchen von 4,9 cm nachgewiesen, als auch eine mit schnelleren Teilchen darauf folgende Verminderung des Defizits gegen den theoretischen Sollwert. Wahrscheinlich wäre, nach diesen Versuchsergebnissen zu urteilen, eine Übernormalität der Streuung erst mit unter großen Winkeln gestreuten α-Teilchen von einer 8 cm übersteigenden Reichweite zu erwarten.

Nun zeigt schon die große, von Bothe und Fränz mit Polonium-α-Teilchen gefundene Zahl von angeblichen Streuteilchen an Kohlenstoff, daß die übernormale Streuung bei diesem Element schon mit α-Teilchen von wesentlich kleineren Reichweiten als der von Polonium anfangen müßte. An anderer Stelle veröffentlichte, in Wien ausgeführte, Versuche beweisen, daß der vorauszusehende Übergang von Unternormalität zur Übernormalität, falls man sich dieser Erklärung anschließt, schon bei $R = 2$ cm oder eher noch früher beginnen muß. Außerdem aber beweisen die in Wien gefundenen Ausbeutezahlen an solchen Teilchen mit RaC als Strahlungsquelle, daß sie — wenn sie auch etwas höher sind als die mit Polonium gefundenen — jedenfalls nicht den überaus rapiden Zuwachs zeigen, wie man ihn nach der Theorie mit so schnellen α-Teilchen zu erwarten hätte. Die von Bothe und Fränz vorausgesetzte anomale Streuung bei Kohlenstoff müßte also einen ganz eigenartigen Gang mit der Reichweite der α-Teilchen zeigen.

Um ihre Annahme einer so beträchtlichen anomalen Streuung bei Kohlenstoff zu stützen, ziehen Bothe und Fränz einen Vergleich zwischen diesem Element einerseits und Magnesium und Aluminium andererseits. Nach Rutherford und Chadwick soll bei den letzterwähnten Elementen eine anomale Streuung anfangen, sich bemerkbar zu machen bei einem berechneten Kernabstand von etwa 10^{-12} cm. Bothe und Fränz berechnen nun den Perihelabstand eines um 127°, den mittleren Winkel Φ bei ihrer Versuchsanordnung, an einem Kohlenstoffkern gestreuten α-Teilchens und finden* den Wert $4{,}4 \cdot 10^{-13}$, währenddem für

* Mit dem unveränderten Coulombschen Kraftgesetz und unter Berücksichtigung der Mitbewegung des getroffenen Atomkernes rechnend findet man für

Aluminium dieselbe Berechnung $8{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm gibt. Nun ist es offenbar nicht berechtigt, den Kernabstand, wo eben eine anfangende Streuungsanomalie sich als Unternormalität bei einem Element bemerkbar macht, zu vergleichen mit dem Kernabstand, wo bei einem anderen Element eine voll entwickelte, auf das Zehnfache gesteigerte übernormale Streuung vorhanden ist. Um einen Sinn zu haben, muß ein derartiger Vergleich bei beiden Elementen als Ausgangspunkt den Kernabstand nehmen, wo die Streuungsanomalie gleich stark ausgebildet ist, z. B. den Übergang von unternormaler zu übernormaler Streuung. Aus Rutherfords und Chadwicks experimentell gefundener Kurve für Aluminium bei dem Streuwinkel 135° läßt sich dieser Kernabstand durch Extrapolation auf $5{,}7 \cdot 10^{-13}$ cm berechnen*. Bei Kohlenstoff zeigen Messungen in Wien, daß sich die untere Grenze der Reichweite noch zertrümmerungsfähiger α-Teilchen bei oder unter 2 cm befinden muß**. Nach der Deutung dieser Teilchen von Bothe und Fränz würde dieser Reichweite eine anfangende Übernormalität der Streuung an Kohlenstoff entsprechen und der daraus zu folgernde Kernabstand ergibt sich zu $9{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm. Wäre die Hypothese von Bothe und Fränz richtig, so müßte man also dem Kohlenstoffkern Dimensionen zuschreiben, die mehr als 50 % größer sind als die entsprechenden beim Aluminiumkern, eine Folgerung, die mit dem sonst gewöhnlich angenommenen kompakten Bau des Kohlenstoffkerns nicht übereinstimmt.

Eine wesentlich einfachere Deutung für die zahlreichen Teilchen aus Kohlenstoff bei minimaler Absorption erscheint nach alledem unsere Behauptung, daß sie H-Teilchen aus zertrümmerten Kohlenstoffatomen sind. Daß theoretische Bedenken gegen die Zertrümmerbarkeit des Kohlenstoffatoms oder des Sauerstoffatoms als „Heliummultipel" etwa auf Grund der Astonschen Atommassenbestimmungen nicht aufrecht erhalten werden können, wird von einem von uns in anderem Zusammenhang bewiesen***.

Beryllium. Aus diesem Element wurden in Wien die rückwärts ausfliegenden Atomtrümmer noch kurzreichender und weniger zahlreich gefunden als bei Kohlenstoff, was wegen der kleineren Masse der Atom-

---

die Perihelabstände bei $\Phi = 127°$ und für Polonium-α-Teilchen $5{,}9 \cdot 10^{-13}$ cm bei C, $10{,}9 \cdot 10^{-13}$ cm bei Al und $20{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm bei Fe. Die von Bothe und Fränz errechneten Perihelabstände sind wesentlich kleiner.

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

** H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. 213, Wien. Ber. **137** [2a], 1, 1928.

*** H. Pettersson, ZS. f. Phys. **48**, 799, 1928; Arkiv, Mat., Astr. och Fys. **21**, A, No. 1, 1928.

kerne des ersterwähnten Elements auch zu erwarten war. Bei der Minimalabsorption von 0,2 cm zeigten Zählungen der lichtschwachen Szintillationen ein Verhältnis zur Zahl der bei Kohlenstoff beobachteten von etwa 2 : 3, also pro Million α-Teilchen gerechnet 30 bis 40. Nach der Streuungstheorie sollten unter denselben Versuchsbedingungen von einer Million α-Teilchen höchstens zwei an Berylliumkernen reflektiert werden. In letzter Zeit in einem stark ablenkenden Magnetfeld ausgeführte Versuche mit Polonium als Strahlungsquelle bei einem Winkel von 130° zwischen Primär- und Sekundärstrahlung beweisen, daß die Zahl der Teilchen kurzer Reichweite aus metallischem Beryllium von dem Vorhandensein des Magnetfeldes vollkommen unbeeinflußt bleibt.

Die Versuchsresultate von Bothe und Fränz wurden wie die unsrigen mit metallischem Beryllium ausgeführt, und zwar von einer Bezugsquelle, der wir auch unser Beryllium verdanken, Siemens und Halske in Berlin. Mit dem argongefüllten Zähler fanden sie eine beträchtliche Zahl von Stößen bei einer Minimalabsorption von 0,5 cm, also jedenfalls außerhalb der Reichweite von an Berylliumkernen gestreuten α-Teilchen. Die entsprechende Ausbeutezahl berechnete sich zu etwa 20 pro Million und nahm bei einer Erhöhung der Absorption um 0,5 cm auf etwa 4 pro Million ab, welcher Wert anscheinend bei weiterer Absorptionserhöhung unverändert blieb.

Als Erklärung für diese zahlreichen Stöße, von denen ihr wasserstoffgefüllter Zähler nur einen Bruchteil registrierte, nehmen die Verfasser teils eine Wellenstrahlung, teils reflektierte α-Teilchen an, einer höheratomigen Verunreinigung des verwendeten Berylliummetalls entstammend, welche angeblich „wenigstens 1 %“ betragen soll. Abgesehen von unseren Befunden, welche unmöglich in dieser Weise erklärt werden können, erscheint diese Deutung kaum quantitativ begründet. Ein Vergleich mit den von denselben Autoren bei Aluminium registrierten Stößen, welche von ihnen einer K-Strahlung aus den α-bestrahlten Aluminiumatomen zugeschrieben werden, zeigt, daß unter Berücksichtigung sowohl der bei ihren Versuchen vorhandenen Winkelbedingungen wie auch der äußerst kleinen Absorption für diese Strahlung in Beryllium ein Aluminiumgehalt von gegen 10 % erforderlich wäre.

Wir halten die beobachteten Stöße für eine Wirkung der Atomtrümmer aus Beryllium und sehen in den Abweichungen zwischen den Ergebnissen mit dem argon- und dem wasserstoffgefüllten Zähler einen deutlichen Beweis dafür, daß wenigstens mit dem letzteren eine beträchtliche Zahl von Atomtrümmern kurzer Reichweite übersehen werden

kann. Die bei der Absorption 1 cm von Bothe und Fränz gefundene Ausbeute von etwa 4 Teilchen pro Million, wenn auch nach unserer Meinung unterschätzt, scheint jedenfalls außerhalb der Grenze ihrer Beobachtungsfehler zu liegen und kann somit als eine qualitative Bestätigung der Zertrümmerbarkeit der Berylliumatome von ihrer Seite angesehen werden.

Aluminium und Eisen. Auch bei Aluminium und Eisen fanden Bothe und Fränz mit dem argongefüllten Zähler eine Anzahl Stöße bei kleiner Absorption, welche die Zahl der zu erwartenden Streuteilchen um ein Vielfaches überstieg. Aus dem Verlauf der Absorptionskurve und der stärkeren Absorbierbarkeit in Folien aus höheratomigen Elementen schließen sie, daß diese Mehrzahl von Stößen restlos einer Wellenstrahlung aus den beiden Substanzen zuzuschreiben ist, und stützen sich wiederum auf die Übereinstimmung zwischen den Registrierungen des wasserstoffgefüllten Zählers mit den von ihnen berechneten theoretischen Absorptionskurven für die normal gestreuten α-Teilchen. Nun beweisen zahlreiche Versuchsserien hier in Wien, daß man auch nach der Szintillationsmethode ein beträchtliches Überwiegen der bei kleinster Absorption 0,1 bis 0,2 cm beobachtbaren Teilchen aus α-bestrahltem Aluminium gegenüber dem theoretischen Sollwert von Streuteilchen findet. Um den mit dem früher erwähnten Erklärungsversuch von Bothe und Fränz begründeten, immerhin höchst unwahrscheinlichen Einwand, daß ein Teil dieser Szintillationen von β-Teilchen verursacht wurden, zu entkräften, haben wir neuerdings mit einer eigens dafür konstruierten Apparatur zum ersten Male die mit Polonium-α-Teilchen erzeugten, rückwärts gerichteten Atomtrümmer in einem ablenkenden Magnetfeld untersucht.

In Fig. 1 ist B ein Behälter aus starkem Messing, luftdicht verschlossen und zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagnets festgeklemmt. Polschuhe (P) von geeigneter Form konzentrieren das Magnetfeld unmittelbar über den Szintillationsschirm (S) so, daß die unter einem mittleren Winkel von 130° gegen die Primärstrahlrichtung auf den Schirm einfallenden Atomtrümmer zuerst ein Magnetfeld von mehreren tausend Gauß durchsetzen müssen. Die Strahlungsquelle (Po) war ein Poloniumpräparat von sehr hohem Reinheitsgrad, durch das Destillationsverfahren von E. Rona und E. A. W. Schmidt* auf ein Palladiumscheibchen von 3,5 mm Durchmesser konzentriert. Die α-Aktivität der Strahlungsquelle

* E. Rona und E. A. W. Schmidt, Mitt. Ra-Inst. Nr. 214, Wiener Ber. **137** [2a], 103, 1928; ZS. f. Phys. **48**, 784, 1928.

bei diesen Messungen entsprach der eines Radiumpräparats von 7 mg, die β-Strahlung war äußerst gering und wurde unter Abdeckung der α-Strahlung nach der Ionisationsmethode zu weniger als 10^{-5} elektrostatische Einheiten Stromwert gemessen. Auf je zehn Millionen vom Präparat ausgeschleuderter α-Teilchen käme somit höchstens ein β-Teilchen. Diese Reinheit des Präparats ist eine Gewähr dafür, daß auch ohne ablenkendes Magnetfeld keine primären β-Teilchen in meßbarer Zahl zum Szintillationsschirm gelangen können. Sekundäre β-Teilchen in der Substanz durch die α-Teilchen ausgelöst, können nur eine Reichweite von weniger als einem Millimeter Luft besitzen und wären somit auch durch das allerschwächste Magnetfeld ablenkbar.

Das Poloniumpräparat war, wie gewöhnlich, in einer mit dünnem Glimmer von 0,3 cm Luftäquivalent luftdicht geschlossenen Kapsel in

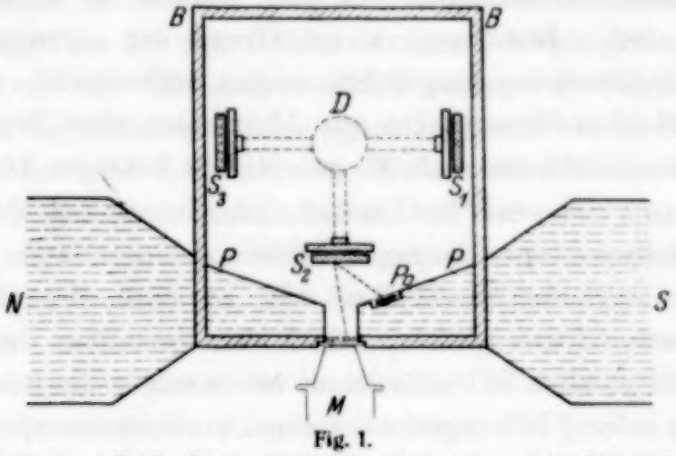


Fig. 1.
Apparat zur Beobachtung retrograder Atomtrümmer im Magnetfeld.

einer Vertiefung in einem der Polschuhe angebracht. Zur Verhütung von Verseuchung wurde die Kapsel gleichzeitig mit der umgebenden Apparatur, aber durch eine getrennte Zuleitung evakuiert. Mittels eines drehbaren Schliffes D konnten abwechselnd drei verschiedene Substanzen, S_1, S_2 und S_3 vorgeschaltet werden. Ein zweiter Szintillationsschirm, in der entgegengesetzten Wand symmetrisch zum Zählschirm angebracht, aber in der Figur weggelassen, gestattete im Laufe eines Versuchs, die Substanzscheibchen auf Freiheit von Verseuchung zu prüfen, während die Unverseuchtheit des Zählschirms selbst durch Wegdrehen sämtlicher Substanzscheibchen festgestellt werden konnte. Eine unmittelbar vor dem Zählschirm angebrachte Röhrenblende, mit Aluminiumschaum beiderseitig zugedeckt, bewirkte, daß nur die von den zentralen Teilen der Substanzscheibe austretenden Teilchen zum Schirm gelangen konnten. Mit Tief-

druck im Apparat hatte die Sekundärstrahlung auf ihrem Weg zum Schirm eine Gesamtabsorption von 0,35 cm Luftäquivalent zu durchsetzen.

Mit dieser Anordnung wurde zunächst Aluminium abwechselnd mit und ohne Magnetfeld untersucht. Die beobachteten Zahlen von Teilchen erwiesen sich völlig unabhängig vom Ein- oder Ausschalten des Magnetfeldes und ergaben eine Ausbeute von etwas mehr als 100 H-Teilchen pro Million auf die Substanz einfallenden α-Teilchen, gleichmäßige Verteilung der Teilchen auf alle Emissionsrichtungen wie gewöhnlich vorausgesetzt. Nebenan ausgeführte Vergleichsversuche mit metallischem Beryllium von Siemens und Halske bzw. mit reinstem, entgastem Graphit anstatt Aluminium ergaben auch bei diesen Elementen die weitgehendste Unabhängigkeit von dem Einschalten des Magnetfeldes.

Nun schließt die Versuchsanordnung offenbar jede andere Erklärung für die beobachteten Szintillationen aus, als daß sie entweder α- oder H-Teilchen sind. Berechnungen auf Grund der Streuungstheorie für diese Versuchsanordnung ausgeführt, zeigen andererseits, daß die Zahl der zu erwartenden Streuteilchen aus Aluminium, ohne Berücksichtigung des Stragglings, nicht mehr als 40 pro Million betragen könnte.

Wenn man nun bei Kohlenstoff, oder sogar bei Beryllium, die analoge Diskrepanz einer anomalen Streuung der relativ langsamen α-Teilchen aus Polonium zuschreiben will, so stößt diese Erklärung bei Aluminium auf Schwierigkeiten. Nach den Versuchen der Cambridger Physiker* soll nämlich mit α-Teilchen von weniger als 3 cm Reichweite die Streuung unter 135° gegen Aluminium vollkommen normal sein. Es bleibt somit nichts anderes übrig als diese von uns seit mehr als vier Jahren beobachtete Überzahl von Szintillationen bei α-bestrahltem Aluminium bei Minimalabsorption auf Atomtrümmer zurückzuführen. Wird diese Tatsache andererseits zugegeben, so können die viel niedrigeren, von Bothe und Fränz mit ihrem wasserstoffgefüllten Zähler gefundenen Ausbeutezahlen bei diesem Element ebenso wie bei Beryllium nur auf eine mangelnde Registrierungsfähigkeit desselben zurückgeführt werden, eine Folgerung, die auch zur Erklärung der zwischen unseren übrigen Versuchsresultaten und den ihrigen bestehenden Diskrepanzen wesentlich beitragen würde.

Daß dieselben Autoren mit dem argongefüllten Zähler eine gewisse Zahl von Wellenimpulsen bei Aluminium und Eisen mitregistriert haben, erscheint nach der Beschreibung ihrer Versuchsergebnisse höchst wahr-

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

scheinlich. Es gehört dies eben zu den Nachteilen des Spitzenzählers, daß man damit Elektronen von Atomstrahlen nicht unterscheiden kann, wie auch von dem Erfinder des Spitzenzählers, H. Geiger, hervorgehoben wird*. Daß bei der Mitwirkung eines derartig überlagerten Effekts von einer stark absorbierbaren Wellenstrahlung auch eine ähnlich stark absorbierbare Korpuskularstrahlung, in diesem Falle kurzreichende Atomtrümmer, verdeckt werden kann, ist ganz begreiflich.

Was den von den Verfassern angestellten Vergleich anbelangt zwischen den mit dem Spitzenzähler gefundenen Ausbeutezahlen für Aluminium bei mehr als 4 cm Absorption und den von ihnen aus Schmidts Angaben errechneten Wert, so ist folgendes zu bemerken. Es ist durchaus nicht angängig, zur Berechnung der Zahl der mit Po-α-Teilchen erregbaren Atomtrümmer dieser Reichweite die von Schmidt für abgebremste α-Teilchen aus RaC angegebenen Absorptionskurven heranzuziehen. Es ist von Schmidt darauf hingewiesen worden, daß das besonders bei Minimalabsorption äußerst kräftige Hintergrundleuchten des ZnS-Schirmes, hervorgerufen durch starke RaC-Präparate, ein Erfassen der sehr lichtschwachen Szintillationen der kurzreichenden H-Teilchen erschwert. Gerade bei diesen Versuchen mit abgebremsten α-Teilchen, wo relativ starke Strahlungsquellen erforderlich waren, wirkt sich dieser Umstand so aus, daß die Beobachtbarkeit der Szintillationen bei den kleinsten Absorptionswerten gegenüber den höheren benachteiligt wird, die Absorptionskurven in ihrem ersten Teil infolgedessen verflacht sind. Alle quantitativen Angaben beziehen sich jedoch nur auf die bei Minimalabsorption gefundenen Werte, und zwar stellen diese das Ergebnis einer beträchtlichen Zahl von Versuchen bei möglichst günstigen Sichtbarkeitsbedingungen dar. Dagegen wurde insbesondere im Falle des Poloniums wegen der stark schwankenden Werte auf eine Angabe der Absorptionskurven in den ersten Zentimetern verzichtet, wie ja stets der Verlauf der Absorptionskurven nur zur Charakterisierung des Anstiegs ihrer Zahl zur Minimalabsorption herangezogen wurde. Eine beiläufige Schätzung der Zahl der H-Teilchen bei 4 cm Absorption und Polonium-α-Strahlung als Erreger würde etwa 8 bis 10 pro Million ergeben, nicht 55, wie Bothe und Fränz angeben.

Über das vierte von Bothe und Fränz untersuchte Element, Eisen, können wir uns kurz fassen. Die zahlreichen, bei früheren Gelegenheiten aus α-bestrahltem Eisen beobachteten Teilchen kurzer Reichweite müssen,

* Handb. d. Phys. XXIV, 142, 1927.

ebenso wie ein beträchtlicher Teil der zahlreichen von Bothe und Fränz beobachteten Stöße, bei diesem Element auf Atomtrümmer zurückgeführt werden. Die von Holoubek visuell beobachteten und auch photographisch aufgenommenen unzweideutigen H-Strahlenbahnen aus poloniumbestrahltem, reinem Eisen müssen wenigstens qualitativ als Beweis für dessen Zertrümmerbarkeit gültig sein. Zuletzt aber können wir uns für Eisen, ebenso wie bei Kohlenstoff, auf die Versuche von Stetter im Massenspektroskop berufen, welche entscheidende Bedeutung für die Realität der H-Teilchen aus diesen beiden Elementen besitzen und für die bisher kein anderer Erklärungsversuch unternommen wurde.

Es ist einigermaßen verwunderlich, daß Bothe und Fränz keine Versuche mit Bor und Stickstoff nach der Rückwärtsmethode veröffentlicht haben, weil, nach ihren Ergebnissen mit der Vorwärtsmethode zu urteilen, bei diesen Elementen die Tauglichkeit ihres Zählers am überzeugendsten nachgewiesen werden könnte.

Was schließlich die Frage der Ausbeute an H-Teilchen bei höheren Absorptionen betrifft, so erscheint uns eine Diskussion über diese Frage von sekundärer Bedeutung, solange für den Wirkungsgrad des Geigerschen Spitzenzählers keine genaueren Bestimmungen vorliegen. Bei den Versuchen von Holoubek ist die Ausbeuteberechnung dadurch erschwert, daß außer der gewöhnlichen geometrischen Ausbeuteberechnung ein zweiter Ausbeutefaktor bestimmt werden muß, welcher dem Bruchteil eines Expansionszyklus entspricht, währenddessen die Atomtrümmerbahnen sichtbar gemacht werden. Dieser Bruchteil ist erfahrungsgemäß recht schwankend und von den Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen in der Nebelkammer stark abhängig. Eine nähere Überprüfung der Daten hat nun gezeigt, daß der Gesamtausbeutefaktor bei den veröffentlichten Werten um rund die Hälfte zu niedrig berechnet worden war, so daß die Ausbeutezahlen durch 2 zu dividieren wären. Man käme somit auf Grund der Messungen von Holoubek auf etwa 8 H-Teilchen pro Million bei Beryllium und ungefähr dasselbe bei Kohlenstoff, außerhalb der Reichweite der gestreuten α-Teilchen, bei Aluminium und Eisen auf 15 und 11. Diese Werte halten wir auch für die wahrscheinlich richtigen bei den gegebenen Versuchsbedingungen, Winkel $\Phi = 90^0$ im Minimum, dem auch die günstigsten Ausbeuteverhältnisse entsprachen. Den größten Teil der Diskrepanzen zwischen diesen Werten und den von Bothe und Fränz als obere Grenzwerte angegebenen möchten wir auf die von uns behauptete mangelnde Registrierungsfähigkeit ihrer Zählkammer, besonders der wasserstoffgefüllten, zurück-

führen. Jedenfalls sind wir überzeugt, daß auch diese Forscher bei günstigeren Ausbeuteverhältnissen imstande wären, das Vorhandensein von Atomtrümmern außerhalb der Reichweite von reflektierten α-Teilchen bei Beryllium, Kohlenstoff und Eisen sicherzustellen.

Mit Bothe und Fränz sind wir einig, daß man von der Verwendung der elektrischen Zählmethode auf dem Gebiete der Atomzertrümmerung viel erhoffen kann. Nur glauben wir, daß eine Zählanordnuug ohne Stoßionisation, wie sie hier im Institut von Stetter und Ortner mit Verstärkeranordnungen jetzt ausgearbeitet wird, dem Spitzenzähler vorzuziehen ist, weil die erstere wegen beibehaltener Proportionalität der Ausschläge mit der primär erzeugten Ionisation die Komplikationen seitens Wellen- und Elektronenstrahlung ausschließt, aber außerdem eine weitgehende Unterscheidung zwischen α- und H-Teilchen ermöglicht. Ein zusammenfassender Bericht über diese technisch recht schwierige Arbeit soll in kurzer Zeit veröffentlicht werden.

Nachtrag.

Obzwar die Hypothese, daß die zahlreichen Teilchen kleiner Reichweite aus α-bestrahltem Kohlenstoff anomal gestreute α-Teilchen sind, äußerst unwahrscheinlich ist, so haben wir es dennoch für richtig gehalten, diese Deutung einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Als solche haben wir die Feststellung der Abhängigkeit der Zahl dieser Teilchen von dem Winkel Φ zwischen Primär- und Sekundärstrahlung gewählt. Der Versuch ist relativ leicht auszuführen und gehört außerdem zu den Aufgaben, die wir uns längst gestellt haben.

Wie schon erwähnt wurde, zeigen sowohl die experimentellen Untersuchungen über anomale Streuung als auch diesbezügliche theoretische Betrachtungen übereinstimmend, daß die anomale Streuung sich schnell verändern muß mit einer Zu- oder Abnahme des Perihelabstandes zwischen α-Teilchen und Atomkern. Besonders schnell verlaufen diese Veränderungen, wenn einmal das α-Teilchen so nahe an den Atomkern herangerückt ist, daß eine übernormale Streuung eintritt. Sowohl mit abnehmender Geschwindigkeit des α-Teilchens als auch mit abnehmenden Werten des Streuwinkels Φ soll nach der Theorie die Übernormalität rasch verschwinden. Wenn somit bei einem Ablenkungswinkel der an Kohlenstoffkernen gestreuten α-Teilchen von $\Phi = 150^0$ eine etwa 25-fache Übernormalität nach der Hypothese von Bothe und Fränz vorausgesetzt werden müßte, um die hier in Wien gefundenen, unten zu

erwähnenden Versuchsresultate zu erklären, so ist andererseits zu erwarten, daß bei einem Winkel von $\Phi = 100^0$ diese Übernormalität schon verschwunden sein müßte und die Zahl der Streuteilchen normale oder gar unternormale Werte aufweisen soll. Bedeutet ja der Übergang von $\Phi = 150^0$ auf $\Phi = 100^0$ eine Vergrößerung des Perihelabstandes von dem Kohlenstoffkern um mehr als 50 %. Praktisch dieselbe Vergrößerung wird erreicht durch Verkleinerung der Reichweite der α-Teilchen von 3,9 cm auf 2 cm, welche nach den oben erwähnten, hier in Wien ausgeführten Versuchen genügte, um die große Zahl der beobachtbaren Teilchen aus Kohlenstoff auf einen kleinen Bruchteil herunterzubringen *.

Bei normaler Streuung in Übereinstimmung mit der Theorie müßten sich die Zahlen der bei $\Phi = 100^0$ und bei $\Phi = 150^0$ beobachtbaren Streuteilchen wie etwa 5 : 1 verhalten. Ein Rückgang der Streuung von 25 facher Übernormalität bei 150^0 auf normale Werte bei 100^0 müßte somit eine Verkleinerung der Zahl der Streuteilchen im Verhältnis 25 : 5 zur Folge haben, also auf rund ein Fünftel; falls aber unternormale Streuung bei 100^0 vorliegt, auf noch weniger.

Sind andererseits die Teilchen, wie wir behaupten, Atomtrümmer, so ist eine beträchtliche Verkleinerung ihrer Zahl bei Veränderung des Winkels von 150^0 auf 100^0 nicht zu erwarten, falls man wie gewöhnlich voraussetzt, daß jede Emissionsrichtung des H-Teilchens aus dem zerfallenden Kern gleich wahrscheinlich ist. Dagegen können die Austrittsbedingungen für die Atomtrümmer aus der bestrahlten Substanz bei 100^0 ungünstiger sein als bei 150^0, was ja eine Vermehrung der Absorption in der Substanz selbst mit Unterdrückung der in den tieferen Schichten erregten Atomtrümmer mit sich bringen muß. Jedenfalls wäre auf Grund eines derartigen Verhältnisses, das tatsächlich bei unserer, im folgenden zu beschreibenden Versuchsanordnung vorhanden war, keine so radikale Verkleinerung an Zahl der Teilchen zu erwarten, wie nach der Hypothese einer anomalen Streuung.

Der bei diesen Versuchen benutzte Apparat ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. *BB* ist ein zylindrischer Behälter aus starkem Messing von 6 cm Höhe und 4,4 cm Innendurchmesser, in Draufsicht dargestellt. Mittels eines Deckels mit Planschliff kann der Apparat luftdicht abgeschlossen werden. Ein zentraler Schliff im Deckel trägt die Substanzscheibe *S*, eine quadratische Platte aus entgastem Achesongraphit

* Mitt. Ra-Inst. Nr. 213, Wiener Ber. **137** [2a], 1, 1928.

von 26 × 26 mm freier Fläche, in einen Rahmen aus paraffiniertem Messing eingepaßt.

Die Strahlungsquellen, von der nur die eine bei Po wiedergegeben ist, sind zwei beinahe gleich starke Präparate aus sehr reinem Polonium, geprüft auf Freiheit von β-Strahlung mit oben erwähntem hohen Reinheitsgrad als Resultat, auf Unterlagen von Palladiumscheiben 3,5 mm im Durchmesser. Die α-Aktivität der Präparate betrug zusammen 13 mg Äq. Ra, von der allerdings etwa 10 % durch Abblendung nicht ausgenutzt wurde. Die Strahlungsquellen wurden von außen in zwei übereinander befindlichen Vertiefungen in der Messingwand des Apparates angebracht, welche durch Löcher von 3,5 mm Durchmesser mit dem Apparatinnern in Verbindung standen. Über die Löcher waren Glimmerstückchen von 0,4 cm L. Ä. luftdicht geklebt, so daß der Apparat evakuiert werden konnte, während die Strahlungsquellen sich in Atmosphärendruck befanden. Eine Verseuchung des Apparatinnern seitens der Strahlungsquellen war somit ausgeschlossen, wie auch wiederholt ausgeführte Verseuchungsproben an beiden Zählschirmen bewiesen. Die Reichweite der α-Teilchen aus den Poloniumpräparaten wurde durch den Verschlußglimmer auf 3,5 cm herabgesetzt.

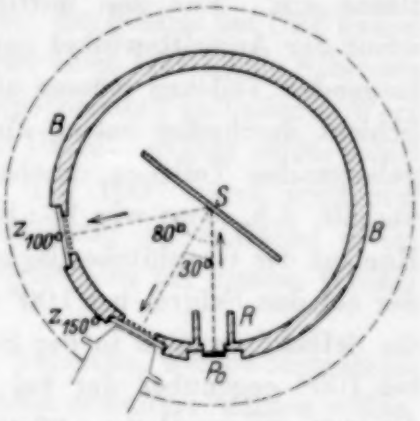


Fig. 2. Apparat zum Vergleich der Atomzertrümmerungsausbeuten unter verschiedenen Winkeln.

Zwei kurze Messingröhrchen R, mit schwacher Neigung gegen den Mittelpunkt der Substanzscheibe hin, blenden zwei Bündel von α-Teilchen so aus, daß nur die Substanz bestrahlt wird. Durch geeignete Blenden wird im übrigen dafür gesorgt, daß keine an den Röhrenmündungen oder an anderen Apparatteilen gestreuten α-Teilchen zu den Szintillationsschirmen gelangen können. Diese sind so angebracht, daß die Linie, welche den Mittelpunkt des Schirmes mit dem der Substanzscheibe verbindet, einen Winkel von 30° bzw. 80° mit den Symmetrieachsen der beiden α-Teilchenbündel einschließt. Vor jedem der beiden Schirme, in der Figur mit $Z\,100^0$ bzw. $Z\,150^0$ bezeichnet, befindet sich ein Stück Blattaluminium zur Abschirmung des Lumineszenzlichtes aus der bestrahlten Substanz, so daß, mit Tiefdruck im Apparat, die Absorption im Wege der Sekundärstrahlung nur 0,15 cm L. Ä. beträgt. Mittels eines verstellbaren Mikroskophalters konnte unser gewöhnliches Zählmikroskop

„Watson II“ abwechselnd vor dem einen oder vor dem anderen der beiden Zählschirme angebracht werden. Die in den beiden Lagen gezählten Szintillationen stammen also von Teilchen, die unter einem mittleren Winkel von 150° bzw. 100° gegen die Primärstrahlung emittiert wurden. Die größtmögliche Abweichung von diesen Mittelwerten betrug in beiden Fällen etwa 10°. Natürliche H-Teilchen waren somit ausgeschlossen.

Bei den Beobachtungen wurde die Substanzscheibe so eingestellt, daß die Normale zu ihrer Oberfläche den Winkel zwischen Primärstrahlrichtung und der Linie zum Mittelpunkt des Schirmes bei $\Phi = 100°$ halbierte, d. h. der mittlere Primär- und Sekundärstrahl zu diesem Schirm schlossen je einen Winkel von 40° mit der Normalen auf die Substanzfläche ein. Für den mittleren Sekundärstrahl zum 150°-Schirm war somit der Austrittswinkel nur 10°. Die zum ersterwähnten Schirm gelangenden Teilchen müssen also in der Substanz selbst eine absorbierende Schicht durchsetzt haben, die sich zu der von den zum zweiten Schirm gelangenden Teilchen durchsetzten, im Mittel wie cos 10° zu cos 40° verhält, d. h. etwa wie 13 : 10. Auch wird wegen der unvermeidlichen Rauheit der Graphitoberfläche dieses Verhältnis noch mehr zuungunsten der auf den Schirm bei 100° fallenden Teilchen verschoben. Wenn somit die Selbstabsorption in der Substanz eine Verschlechterung der Ausbeute bei 100° gegenüber der bei 150° hervorrufen muß, so hat andererseits die eingangs erwähnte größere Reichweite der unter dem kleineren Winkel emittierten Atomtrümmer eine entgegengesetzte Wirkung, indem dadurch die Sichtbarkeit der Szintillationen von den allerlangsamsten H-Teilchen bei 100° erhöht wird. Ohne Kenntnis des exakten Zusammenhangs zwischen dem Winkel Φ und der Reichweite der α-Teilchen einerseits und der Reichweite der Atomtrümmer andererseits, ist es schwer, die zu erwartenden Zahlen beobachtbarer Atomtrümmer auf den beiden Schirmen abzuschätzen. Jedenfalls wäre eine so radikale Verminderung an Zahl beim Übergang von 150° auf 100° wie nach der Hypothese einer anomalen Streuung von α-Teilchen sich zeigen müßte, nicht für die Atomtrümmer zu erwarten.

Bei drei unabhängigen Versuchsserien, welche mit der hier beschriebenen Anordnung ausgeführt wurden, bei welchen abwechselnd bei 100°, bei 150° und wiederum bei 100°, oder auch umgekehrt, gezählt wurde, waren die beobachteten Zahlen der Szintillationen, auf Minute und Quadratmillimeter Fläche eines 100 %igen Schirmes umgerechnet, 5,5 bei $\Phi = 100°$ und 6,5 bei $\Phi = 150°$. Durch die Abblendung der

α-Strahlenbündel und durch seine größere Nähe an die am intensivsten bestrahlten Teile der Substanzfläche waren die geometrischen Ausbeuteverhältnisse etwas günstiger für den Schirm bei 150° als für den bei 100°. Eine entsprechende Korrektion bringt die eben angegebene Verhältniszahl auf einen Wert, der nicht merkbar von der Einheit abweicht. Nach der Hypothese von Bothe und Fränz andererseits wäre die zu erwartende Verhältniszahl 1 : 5. Die Versuche sprechen also eindeutig gegen diese Annahme*.

Wegen der etwas verwickelten geometrischen Verhältnisse im Apparat und der nicht genau angebbaren Abblendung der Ränder der Strahlungsquellen können die nach der Streuungstheorie zu erwartenden Zahlen von normal gestreuten α-Teilchen nur durch eine Überschlagsrechnung ermittelt werden. Diese zeigt, daß auf den Schirm bei 150° knapp 0,25 Teilchen pro Minute und Quadratmillimeter eines 100 %igen Schirmes beobachtet werden sollten, gegenüber einem experimentell gefundenen Wert von 6,5. Eine mehr als fünfundzwanzigfache Übernormalität müßte somit bei diesem Winkel vorausgesetzt werden. Bei 100° wären wiederum 1,2 Streuteilchen pro Minute und Quadratmillimeter Schirmfläche zu erwarten, so daß eine fast fünffache Übernormalität noch bei diesem Winkel anzunehmen wäre.

Eine ausführlichere Darstellung dieser Versuche, welche fortgesetzt und auf andere Substanzen in dünnen Schichten erweitert werden sollen, wird in anderem Zusammenhang gegeben. Schon die hier erwähnten vorläufigen Resultate scheinen kaum einen Zweifel an der Unzulänglichkeit der Hypothese von Bothe und Fränz übrigzulassen, jedenfalls nicht so lange, als man an der Theorie der normalen und anomalen Streuung im Sinne der klassischen Mechanik festhält.

---

* Daß neben den Atomtrümmern aus Kohlenstoff eine Zahl von reflektierten α-Teilchen, welche den nach der Streuungstheorie berechneten Sollwert übersteigt, auch vorhanden sein kann unter den beobachteten Teilchen kurzer Reichweite, läßt sich nicht ausschließen auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials. Vergleiche die Resultate von Blackett mit Stickstoff, Proc. Roy. Soc., l. c. Jedenfalls kann man aber mit Bestimmtheit sagen, daß sie nur einen Bruchteil zum Gesamteffekt beitragen können. Ebensowenig läßt sich die Möglichkeit, daß Atomtrümmer anderer Art als H-Teilchen mitunter vorkommen können, von vornherein ausschließen.

Zur Lichtabsorption in Kristallen bei spurenweiser Anwesenheit von Fremdionen.

Von **I. Maslakowez**, zurzeit in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1928.)

§ 1. Aufgabe. Nach den Dissertationen von Hilsch* und Smakula** kann man in Alkalihalogenidkristallen ein durch große Bandenschärfe ausgezeichnetes ultraviolettes Absorptionsspektrum dadurch erzeugen, daß man den Kristallen im Schmelzfluß spurenweise geeignete fremde Kationen hinzufügt, z. B. Tl, Pb, Ag. Diese Zusätze verwandeln die Alkalihalogenidkristalle in Phosphore, deren Erregungsgebiete mit den scharfen optischen Absorptionsbanden zusammenfallen. Bei den mancherlei Versuchen, die Zahl dieser zum Einbau in Alkalihalogenide geeigneten fremden Kationen zu vergrößern, hat Smakula festgestellt, daß man in KCl-Kristallen auch durch Zusatz eines fremden Anions im Ultravioletten ein Absorptionsspektrum erzeugen kann, dessen beide Banden zwar erheblich größere Halbwertsbreiten als im Falle der oben genannten Kationen besitzen, aber trotzdem für den im Schmelzfluß benutzten NO_3-Zusatz ungemein charakteristisch sind. Smakulas Fig. 10 ist hier in § 6 als Fig. 8 noch einmal abgedruckt. Für die Phosphoreszenzerregung haben sich diese durch ein fremdes Anion hervorgerufenen Banden bisher nicht benutzen lassen.

Später haben dann Hilsch und Pohl*** versucht, einen Zusammenhang zwischen dem beispielsweise durch TlCl-Zusatz in KCl hervorgerufenen Absorptionsspektrum einerseits und dem des reinen TlCl andererseits herzustellen. Hilsch und Pohl kamen dabei zu dem Ergebnis, daß man das Absorptionsspektrum eines Tl-haltigen KCl-Phosphors mit bemerkenswerter Annäherung als das Absorptionsspektrum eines unter Mischkristallbildung in KCl „gelösten" TlCl betrachten kann.

Diese Übereinstimmung ist für die langwellige Bande besonders gut, bei den kurzwelligeren Banden kommen anscheinend sekundäre Einflüsse des als „Lösungsmittel" benutzten Kristallgrundmaterials, also z. B. KCl hinzu.

Die vorliegende Arbeit verfolgt nun zwei Ziele: Erstens versucht sie festzustellen, welchem Anion das ultraviolette Absorptionsspektrum zu-

---

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.

** A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927.

*** R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928.

gehört, das Smakula bei dem Zusatz von Nitraten im Schmelzfluß erzeugen konnte. Zur Identifizierung dieses Anions sollten zunächst die inneren Ionenschwingungen benutzt werden, die sich durch charakteristische Absorptionsbanden im leicht zugänglichen Ultrarot bemerkbar machen. Zweitens versucht die Arbeit weiteres experimentelles Material zur Prüfung der Frage beizubringen, ob sich in der Tat eine Reihe fremder Moleküle in das Alkalihalogenidgitter einbauen lassen, ohne ihr eigenes Absorptionsspektrum einzubüßen.

§ 2. Versuchsanordnung. Für die Absorptionsmessungen im Ultravioletten wurde stets die schon mehrfach beschriebene Anordnung benutzt, deren wesentliche Teile ein Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung und lichtelektrische Zellen nach Elster und Geitel bildeten. Für die Messungen im Ultrarot diente ein Spiegelspektrometer mit Steinsalzprisma und ein Radiomikrometer. Beide Apparate wiesen gegen die von Rubens benutzte Ausführungsform keine bemerkenswerten Abweichungen auf. Zur Eliminierung der Reflexionsverluste an den Meßkristallen wurden geeignete Platten der zusatzfreien Kristalle benutzt, gegen die in Differenz gemessen wurde. Als Lichtquelle diente ein Nernstbrenner*. Die Zusammensetzung des benutzten Kristallmaterials wird bei den einzelnen Messungen beschrieben. Über das Schleifen und Polieren findet man die technischen Angaben bei Hilsch**.

§ 3. Das ultrarote Absorptionsspektrum von KCl- und NaCl-Kristallen mit NO_3-Zusatz. Smakula hat bei seinen Untersuchungen im Ultravioletten KCl-Kristallen Nitrat in der Konzentration von 0,1 % zugesetzt***. Derartige Kristalle gaben im Ultraroten bei 7,8 μ eine Absorption, die im Maximum nicht über $K = 0{,}2\,\mathrm{mm}^{-1}$ hinausging. Infolgedessen habe ich zur Steigerung der Meßgenauigkeit erheblich höhere Konzentrationen, beispielsweise 0,25 und 0,5 % benutzt. Man findet in beiden Kristallen zwei scharfe Banden (Fig. 1).

Unveröffentlichte Messungen Smakulas zeigten weiter, daß man durch Zusatz von $NaNO_3$ in NaCl ebenfalls ein aus zwei Banden bestehendes Absorptionsspektrum erzeugen kann, das lediglich ein wenig nach kürzeren Wellen verschoben ist. Demgemäß habe ich auch $NaNO_3$ in eine Schmelze von NaCl hineingebracht und das in Fig. 2 dargestellte Spektrum gewonnen. Die Lage der Maxima ist innerhalb 3 % die

* Bezugsquelle: Glasco-Lampen G. m. b. H., Berlin S 59, Kottbuserdamm 67.
** R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.
*** Die Angaben bedeuten Gewichtsprozente KNO_3 in KCl im Schmelzfluß.

gleiche wie beim KCl. Bemerkenswert ist, daß hier im NaCl mit seiner höheren Schmelztemperatur das kurzwellige Maximum eine kleinere Höhe hat.

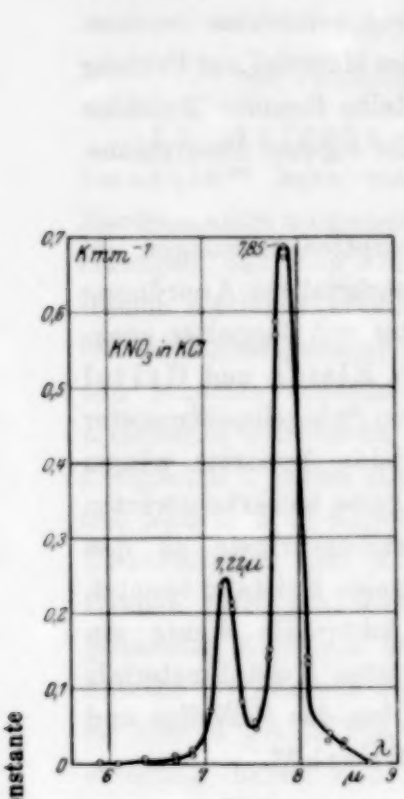


Fig. 1.

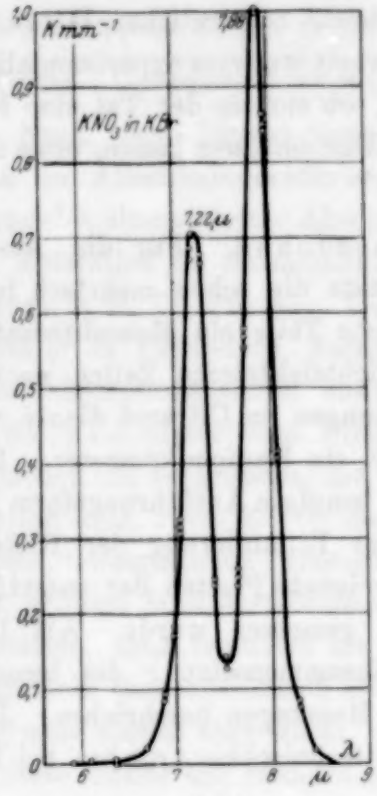


Fig. 3.

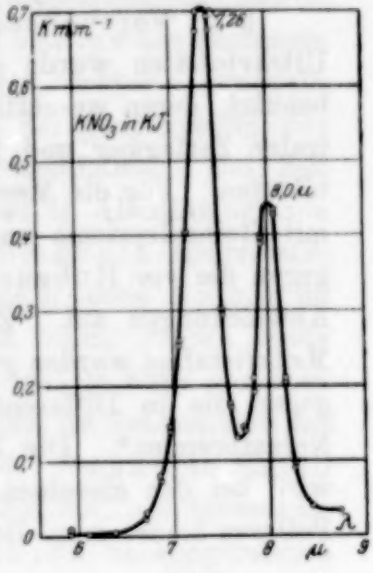


Fig. 4.

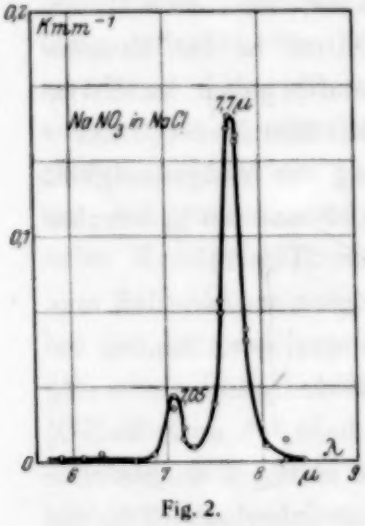


Fig. 2.

Fig. 1. Kristall Nr. M 13, Konzentration 0,25 %, benutzte Kristalldicke $d = 2{,}6$ mm, Messung 20.

Fig. 2. Kristall Nr. M 14, Konzentration 0,25 %, $d = 1{,}6$ mm, Messung 21.

Fig. 3. Kristall Nr. M 16, Konzentration 0,2 %, $d = 2{,}1$ mm, Messung 23.

Fig. 4. Kristall Nr. M 17, Konzentration 0,1 %, $d = 3{,}5$ mm, Messung 21.

§ 4. Das ultrarote Absorptionsspektrum von KCl-, KBr und KJ-Kristallen mit KNO_3-Zusatz. Nach den Ergebnissen des § 3 wird die Frequenz der inneren Ionenschwingung des bei NO_3-Zusatz einge-

bauten Anions, dessen Natur wir immer noch offen lassen, durch das Kation des Grundmaterials nur um wenige Prozente verändert. An zweiter Stelle habe ich daraufhin das Anion des Grundmaterials variiert, und „Lösungen" von KNO_3 in KCl, KBr und KJ untersucht. Die Fig. 1, 3 und 4 zeigen die Ergebnisse. Man findet wieder die beiden Maxima bei etwa 7μ und etwa 8μ. Die genaueren Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	KCl	KBr	KJ
1. Maximum	7,22	7,22	7,26
2. Maximum	7,85	7,88	8,0
Schmelzpunkt	768°	728°	680°
Höhenverhältnis { 1. Maximum / 2. Maximum }	0,36	0,70	1,59

Man sieht, daß das Anion des Grundmaterials ebenso wie das Kation einen zwar merklichen aber nur geringen Einfluß auf die Lage der Banden hat.

Sehr auffallend ist der Wechsel der Höhenverhältnisse in beiden Banden beim Übergang vom Chlorid zum Bromid und Jodid. Man findet einen deutlichen Zusammenhang mit der Höhe der Schmelzpunkte. Ein hoher Schmelzpunkt begünstigt die Ausbildung der Bande bei etwa 8μ.

§ 5. Das ultrarote Absorptionsspektrum von KNO_3 und KNO_2 in dünner Schicht. Um die in den Mischkristallen mit geringer Fremdionenkonzentration beobachteten Banden einem bestimmten Ion zuordnen zu können, wurden die Absorptionsspektra von KNO_3 und KNO_2 in dünner Schicht direkt untersucht. KNO_2 wurde mituntersucht, weil man doch von vornherein mit einer Zersetzung des KNO_3 im Schmelzfluß rechnen mußte. Die inneren ultraroten Schwingungen dieser Ionen sind zwar nach Reflexionsbeobachtungen in der Literatur bekannt. Clemens Schaefer gibt für sie folgende Lagen an*:

$$NaNO_3 \ldots\ldots \lambda = 7{,}12\mu,$$
$$KNO_3 \ldots\ldots \lambda = 7{,}18\mu.$$

Bei den bekannten Abweichungen zwischen dem Maximum der Reflexion und Absorption** war eine direkte Bestimmung der Bandenlage in Absorption erwünscht. Die dafür erforderlichen geringen Schichtdicken wurden dadurch gewonnen, daß man eine wässerige Lösung geeigneter Konzentration auf Flußspatplatten verdampfen ließ***. Die Oberfläche derartig gewonnener

* Ann. d. Phys. (4) **55**, 514, 1918.
** Z. B. F. Matossi, ZS. f. Phys. **48**, 614, 1928.
*** O. Reinkober, ebenda **5**, 192, 1921.

Schichten ist sehr viel unvollkommener als die polierter Kristalle. Trotzdem tritt bei den langen Wellen keine merkliche Störung durch Streuung des Lichtes ein. Auf diese Weise wurden die in Fig. 5 und 6 dargestellten

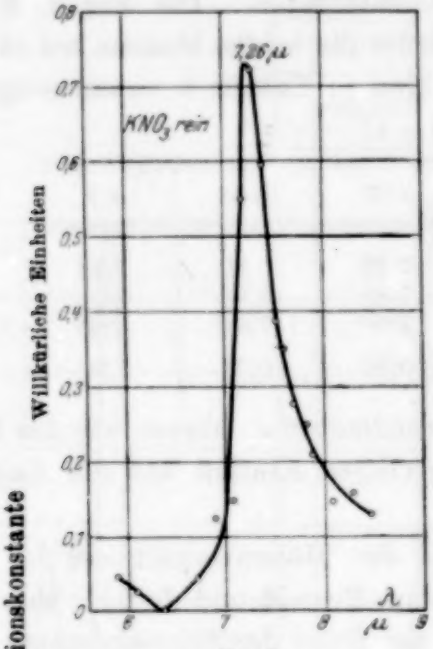


Fig. 5.

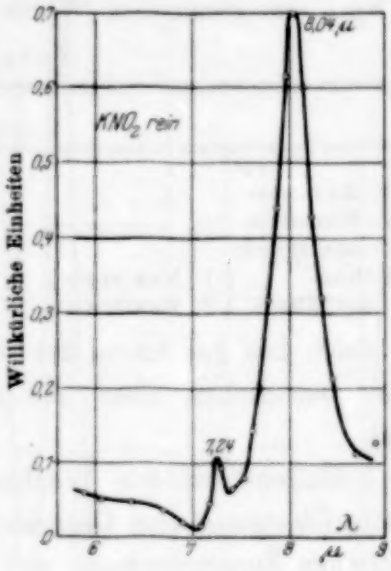


Fig. 6.

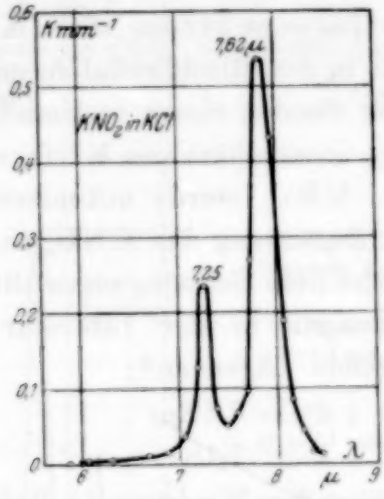


Fig. 7.

Fig. 5 und 6. Dünne Schichten auf Flußspatplatten, Messungen 49 und 39.

Fig. 7. Kristalle Nr. M 29, Konzentration 0,3 %, $d = 3$ mm, Messung 41.

Messungen gewonnen. Die Ordinaten der Kurve sind diesmal nur relative Werte, da keine Bestimmung der Schichtdicke vorgenommen wurde.

Für KNO_3 wurde ein Maximum bei 7,26 μ*, für KNO_2 bei 8,04 μ beobachtet.

* Matossi findet loc. cit. für das doppelbrechende $CaCO_3$ 7,14 bzw. 7,40 μ, während er die Maxima in Reflexion bei 6,7 und 7,0 μ beobachtet.

Nach diesem optischen Befund liegt die Annahme nahe, daß beim Zusatz von KNO_3 zum Schmelzfluß der verschiedenen untersuchten Kaliumhalogenide die Nitrationen zum Teil durch Sauerstoffverlust in Nitritionen verwandelt werden. Zur Prüfung dieser Annahme habe ich daraufhin Kristalle hergestellt, denen von vornherein Nitrit statt Nitrat zugesetzt wurde, in der Erwartung, dann lediglich das Maximum bei etwa 8μ zu bekommen. Es war ein KCl-Kristall, dem 0,3 Gewichtsprozente KNO_2 zugesetzt waren. Das in Fig. 7 dargestellte Meßergebnis entsprach durchaus nicht der Erwartung. Statt nur das Maximum bei 8μ zu geben, zeigte der Kristall genau das gleiche Bild wie Fig. 1, bei dem KNO_3 zugesetzt war.

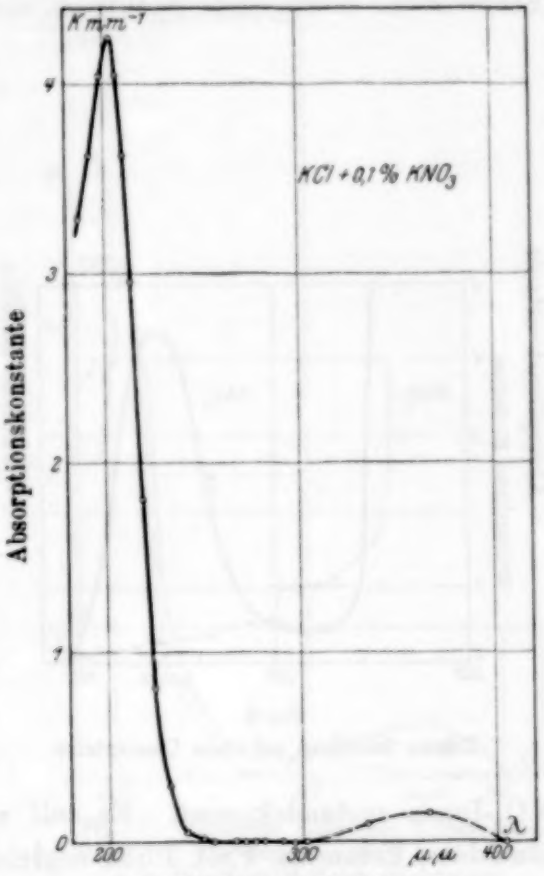


Fig. 8. Smakulas Kristall Nr. 1110.
Konzentration 0,1 %. $d = 0{,}4$ und 6,4 mm. Die Ordinaten für die Wellenlängen > 250 mμ in zehnfachem Maßstabe

Für die Deutung dieses Befundes gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens: Man ordnet das Maximum bei etwa 7μ dem Nitrat und das bei etwa 8μ dem Nitrit zu, dann muß man annehmen, daß sich im Schmelzfluß des Kristalls zwischen Nitrat und Nitrit durch Sauerstoffabgabe bzw. -aufnahme bei den geringen benutzten Ionenkonzentrationen ein Gleichgewicht einstellt, das sich mit steigernder Schmelztemperatur zugunsten des Nitritions verschiebt. Zweitens: Man ordnet beide Maxima nur dem Nitrition zu. Dann muß man annehmen, daß die im reinen KNO_2 beobachtete Schwingung bei der im Mischkristall vorgehenden Lösung aufgespalten und verschoben wird. Die Versuche, zwischen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, sind noch nicht abgeschlossen. Für die erste dieser beiden Alternativen, die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen NO_2 und NO_3 im Kristallschmelzfluß geringer Konzentration, sprechen die Beobachtungen des folgenden Paragraphen.

§ 6. Die ultravioletten Absorptionsspektra von Kaliumnitrat und Kaliumnitrit. Fig. 8 zeigt das Absorptionsspektrum, das Smakula in KCl beim Zusatz von Nitrationen zum Schmelzfluß beobachtet hat. Dabei ist besonders zu betonen, daß das Maximum bei 360 mμ in zehnfachem Maßstab von Smakula eingezeichnet ist, damit es überhaupt neben dem bei etwa 200 mμ gelegenen Hauptmaximum erkennbar wird. Nach den experimentellen Ergebnissen des § 5 konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, daß dies beim Zusatz von Nitrationen zum Schmelzfluß entstehende Spektrum zum mindesten unter Mitwirkung von

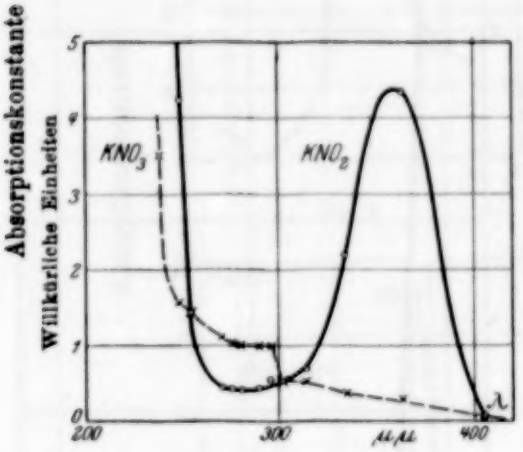


Fig. 9.
Dünne Schichten auf einer Quarzplatte.

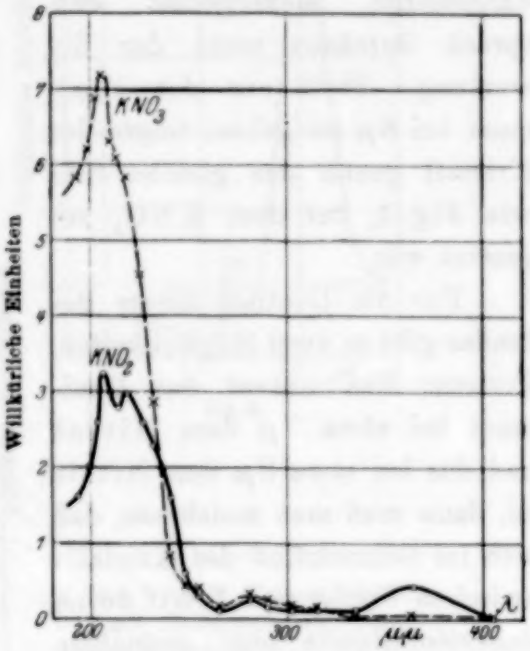


Fig. 10.
Sehr dünne Schichten auf einer Quarzplatte.

NO_2-Ionen zustandekommt. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß Prof. Gudden, Erlangen, Prof. Pohl sogleich nach Erscheinen der Smakulaschen Dissertation mündlich auf diese Möglichkeit hingewiesen hat.

Infolgedessen wurde versucht, die ultravioletten Absorptionsspektra von festem KNO_3 und KNO_2 direkt in dünner Schicht auszumessen. Die Herstellung der Schichten erfolgte wieder durch Eindampfen verdünnter wässeriger Lösungen auf einer Quarzplatte. Die Fig. 9 zeigt die Ergebnisse für den Spektralbereich von 400 bis 240 mμ. Man findet zwischen beiden Spektren des Nitrats und des Nitrits einen charakteristischen Unterschied. Das KNO_2 zeigt eine deutliche Bande mit einem Maximum bei etwa 360 mμ, während bei dem KNO_3 bei etwa 295 mμ eine sehr viel weniger ausgesprochene Bande beobachtet wird.

Für Messungen unterhalb 240 mμ mußten dünnere Schichten hergestellt werden. Diese führten wahrscheinlich infolge von Inhomogenitäten nicht mehr zu befriedigenden Messungen. Die Fig. 10 zeigt je eine derartige Meßreihe für KNO_2 und KNO_3. Sie lassen lediglich erkennen, daß beide Ionen zwischen 200 und 220 mμ eine bzw. zwei schlecht aufgelöste Banden besitzen. Um von der technischen Schwierigkeit dünner, durchsichtiger, kristalliner Schichten frei zu werden, habe ich dann versucht, das ultraviolette Absorptionsspektrum des Nitrat- und Nitritions in wässeriger Lösung kleiner Konzentration zu ermitteln. Die Lösung befand sich in einer Quarzküvette von 4 mm Dicke. Es wurden Differenzmessungen gegen reines Wasser in einer Küvette gleicher Dicke ausgeführt. Die benutzten Konzentrationen sind unterhalb der Fig. 11 angegeben. Diese Fig. 11 zeigt die Absorptionsspektra der Nitrat- und Nitritionen in wässeriger Lösung. Dabei wechselt der Ordinatenmaßstab bei der Wellenlänge 250 mμ. Die Ordinaten für $\lambda > 250$ mμ sind in fünfzigfachem Maßstab eingezeichnet. Diese Messungen in wässeriger Lösung bestätigen zunächst, daß das NO_3-Ion bei etwa 360 mμ keine Absorptionsbande besitzt, sondern nur eine solche bei 300 mμ, wie das bereits in zahlreichen Untersuchungen* nachgewiesen worden ist. Hingegen zeigt das NO_2-Ion auch in wässeriger Lösung bei 360 mμ eine deutliche Bande.

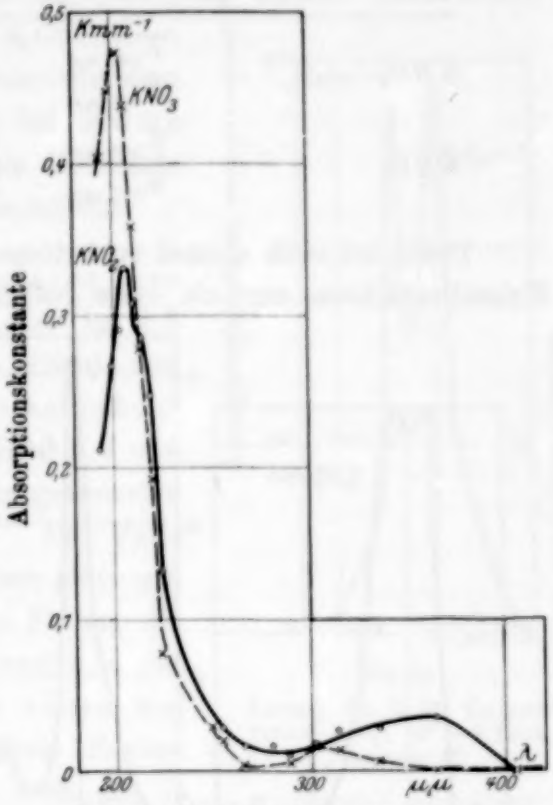


Fig. 11. Wässerige Lösungen, Konzentration 0,0017 %. Die Ordinaten für $\lambda > 250$ mμ sind in 50fachem Maßstab eingetragen.

Unterhalb von 240 mμ ist der Unterschied im NO_3- und NO_2-Spektrum geringfügiger. Beide zeigen ein Bandenmaximum bei etwa 206 mμ. Im Falle des Nitrits erscheint zwischen 210 und 220 mμ eine zweite Bande durch einen Wendepunkt angedeutet.

* Z. B. G. Scheibe, Chem. Ber. 59, Heft 10, 1926.

Die in wässeriger Lösung gewonnenen Spektra des NO_3-Ions (Fig. 11) stimmen offensichtlich in großen Zügen mit dem Spektrum dieser Ionen im KNO_3 und KNO_2 überein (Fig. 9 und 10).

Soweit die dürftigen Messungen an den dünnen Kristallschichten ein Urteil zulassen, wird lediglich beim Auflösen der Ionen das Verhältnis der Bandenhöhen verändert. Man findet folgende Zahlen:

Tabelle 2.

		Kristall	Wässerige Lösung
KNO_3	$\frac{K_{206\ m\mu}}{K_{295\ m\mu}}$	20 : 1	1500 : 1
KNO_2	$\frac{K_{206\ m\mu}}{K_{360\ m\mu}}$	8 : 1	400 : 1

Dabei ist noch einmal zu betonen, daß diese Zahlen für die dünnen Kristallschichten nur als erste Näherung gelten können. Nach den in

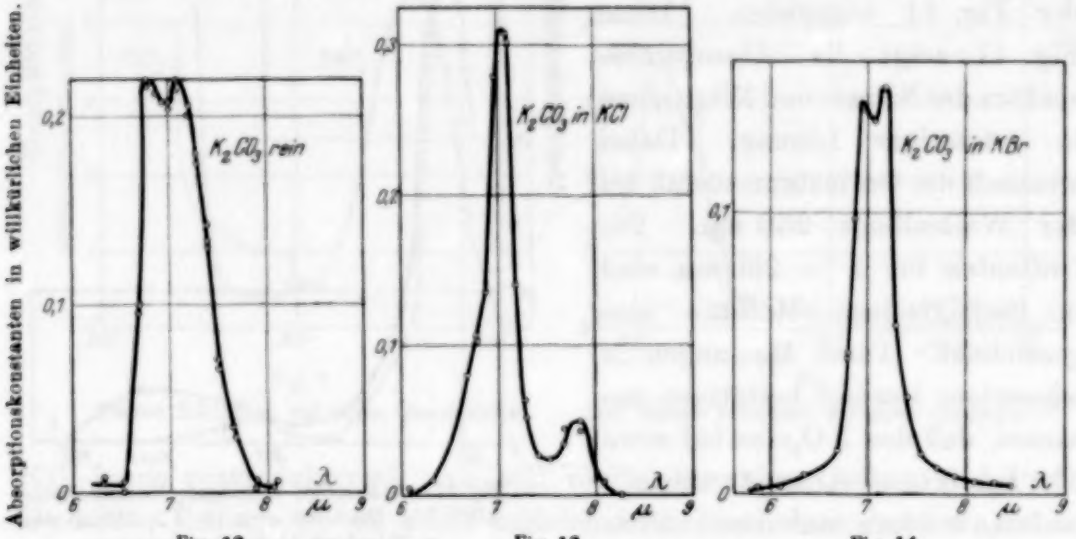


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 12. Dünne Schicht auf Flußspatplatte, Messung 28.
Fig. 13. Kristall Nr. M 21, Konzentration 1%, d = 3,7 mm, Messung 27.
Fig. 14. Kristall Nr. M 25, Konzentration 1%, d = 9 mm, Messung 36.

Fig. 9, 10 und 11 zusammengestellten Messungen sind die Absorptionsspektren des Nitrit- und Nitrations nunmehr in großen Zügen bekannt.

Vergleicht man das ultraviolette Absorptionsspektrum, das Smakula durch Zusatz von NO_3 zum KCl-Schmelzfluß in KCl-Kristallen beobachtet hat (Fig. 8), mit dem Absorptionsspektrum des reinen NO_3 und NO_2, so bestätigt sich die am Anfang des Paragraphen ausgesprochene Vermutung. Das von Smakula beobachtete Spektrum rührt keinesfalls

nur vom NO_3-Ion her. Ein Teil des NO_3 im Schmelzfluß muß sich in NO_2 verwandelt haben, denn die von Smakula bei 360 mμ beobachtete Bande gehört sicher dem NO_2-Ion an. Leider besteht keine Möglichkeit, aus dem Verhältnis der Bandenhöhen in Fig. 8 zu berechnen, ein wie großer Bruchteil des NO_3 in NO_2 umgewandelt ist. Denn man sieht aus der obigen Tabelle, daß das Verhältnis der Bandenhöhe sowohl für das NO_3 wie für das NO_2 stark von der Umgebung des Ions abhängt. Nur möchten wir die Annahme einer völligen Zersetzung des Nitrats in Nitrit mit den Messungen nicht für vereinbar halten. Andernfalls hätte Smakula doch wohl in seinen KCl-Gittern zwischen 220 und 200 mμ nicht nur die dem NO_3 und NO_2 gemeinsame Bande bei 206 mμ beobachten müssen, sondern außerdem die Bande bei 215 mμ, die allein dem Nitrit zukommt.

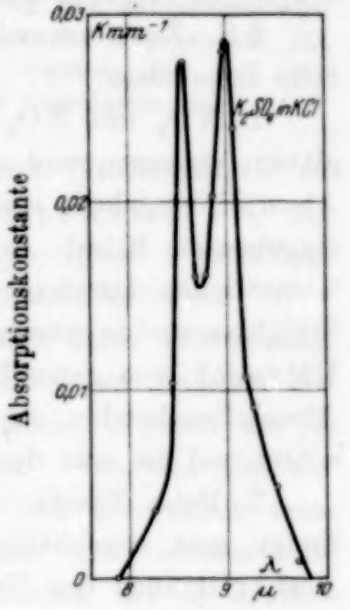


Fig. 15.
Kristall Nr. M 30, Konzentration 1 %, $d = 8{,}5$ mm, Messung 42.

§ 7. Über den Einbau anderer Anionen im KCl-Gitter. Nach den in § 5 dargestellten Messungen lassen sich Nitrat- und Nitritionen in die Gitter einiger Alkalihalogenide einbauen (insbesondere KCl, KBr, KJ und NaCl) und an Hand ihrer praktisch umgeänderten Absorptionsspektra identifizieren. Im Falle fremder Kationen gelang dieser optisch störungsfreie Einbau nur in relativ seltenen Fällen, die Beispiele Tl, Pb und Ag wurden bereits in der Einleitung genannt. In Analogie hierzu war zu erwarten, daß der störungsfreie Einbau fremder Anionen im KCl-Gitter auch nur in besonderen Ausnahmefällen gelingt. Zumal ja zum Einbau fremder Bausteine in die Gitter verschiedene Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein müssen.

Auf Grund dieser Überlegunghabe ich versucht, einige andere Ionen im KCl-Gitter einzubauen. Es ist mir nur mit sehr mäßigem Erfolge gelungen.

In Fig. 12 bis 14 zeige ich als Beispiel einige Messungen an K_2CO_3 in dünner Schicht, und „gelöst" in KCl und KBr. In KBr scheint ein störungsfreier Einbau noch möglich zu sein, während beim KCl andere Einflüsse vorliegen müssen. In Fig. 15 ist eine Messung für Kaliumsulfat in Kaliumchlorid dargestellt. Hier ist besonders gut der sehr

schlechte Einbau des fremden Sulfatanions zu bemerken, da die Absorptionshöhe in den Banden trotz der hohen Konzentration von 1 % sehr gering ist.

Zum Schluß ist noch das NH_4-Ion zu erwähnen. Sein Einbau in synthetische Kristalle, die aus dem Schmelzfluß gewonnen werden, gelang nicht, weil das Ion die erforderlichen Temperaturen nicht erträgt. Hingegen finden sich die charakteristischen Banden der inneren Ionenschwingungen des NH_4 einwandfrei im natürlichen, aus wässeriger Lösung entstandenen Sylvin. Das haben kürzlich Cl. Schaefer und C. Bormuth* in überzeugender Weise nachgewiesen.

§ 8. Zusammenfassung. Die Arbeit enthält folgende experimentelle Ergebnisse:

1. NO_3 und NO_2 lassen sich in eine Reihe von Alkalihalogenidgittern einbauen und sich an Hand ihrer ultravioletten und ultraroten Absorptionsspektra identifizieren, denn die unter Mischkristallbildung eingebauten Nitrat- bzw. Nitritionen zeigen im Ultravioletten im wesentlichen das gleiche Absorptionsspektrum wie in dünnen kristallinen Schichten und in wässerigen Lösungen. Ferner zeigen sie im kurzwelligen Ultrarot, von geringfügigen sekundären Einflüssen abgesehen, dieselben Absorptionsbanden, die man in reinen KNO_3 und KNO_2-Kristallen beobachtet und die man den inneren Ionenschwingungen zuschreibt.

2. Beim Zusatz von NO_3 zum Schmelzfluß der Alkalihalogenide findet man regelmäßig hinterher eine dem NO_2 angehörende Bande. Doch gilt auch das Umgekehrte. Auch bei NO_2-Zusatz findet man die Banden des NO_3. Es scheint sich bei den schwachen Konzentrationen ein Gleichgewicht herzustellen.

3. Karbonate und Sulfate lassen sich in Alkalihalogenidgittern nicht ohne erhebliche Störungen einbauen.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Pohl meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Möglichkeit, in seinem Institute arbeiten zu dürfen, für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes förderndes Interesse beim Fortgang derselben. Auch den Herren Assistenten des Instituts, besonders Herrn Dr. Hilsch und Herrn Dr. Flechsig möchte ich auch an dieser Stelle für mannigfache wertvolle Hilfe und Ratschläge bestens danken.

Göttingen, Erstes Phys. Inst. der Universität, Juli 1928.

* ZS. f. Phys. **50**, 363, 1928.

Über die wellenmechanische Berechnung von Gitterkräften und die Bestimmung von Ionengrößen, Kompressibilitäten und Gitterenergien bei einfachen Salzen.

Von **Hermann Brück** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. August 1928.)

Die quantentheoretische Berechnung der Born-Landéschen Abstoßungskräfte wird nach gewissen Erweiterungen auf die Theorie der Festkörper angewendet. Sie ergibt hier mit Hilfe einfacher Methoden bestimmte Größen, die sich mit Messungen vergleichen lassen und mit diesen gut übereinstimmen.

Einleitung. Um die Stabilität der polaren Verbindungen zu erklären, führt man bekanntlich ein Abstoßungspotential ein, das der elektrostatischen Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen die Waage hält. Als analytischen Ausdruck wählten zuerst Born und Landé hierfür die Form b/r^n. Von den beiden darin auftretenden Parametern konnten sie, indem sie bei ihren Untersuchungen vor allem die festen Körper, die Kristalle, im Auge hatten, zunächst b durch die jeweilige experimentelle Gitterkonstante ausdrücken. Um den zweiten Parameter n ohne Zuhilfenahme von Messungen rein theoretisch festzulegen, benutzten sie gewisse Modellvorstellungen. Sie dachten sich bekanntlich die Ionen als Elektronenkuben und fanden bei der Untersuchung ihrer Multipolwirkungen für n die Werte 9 oder 5, je nachdem es sich um die Konfiguration zweier Kuben oder eines Kubus und einer Punktladung handelte.

Die Unzulänglichkeit des ersten einfachen Ansatzes sowie aller Modellvorstellungen machte sich aber bald bemerkbar, unter anderem darin, daß man die notwendige Richtungsabhängigkeit der Multipolwirkungen nicht bestätigen konnte. Dies veranlaßte Born, den ursprünglich physikalisch gedeuteten Ansatz nur mehr als eine empirische Formel anzusehen, in der man auch den zweiten Parameter n durch experimentelle Daten, in diesem Falle durch die mit ihm verbundene Kompressibilität der einzelnen Salze festlegen muß.

Die Wellenmechanik brachte auch für die Abstoßungskraft eine neue Erklärungsmöglichkeit. Wie man nämlich leicht sieht, verliert beim Eindringen eines Kations, etwa eines H-Kernes, in die „Ladungswolke“ des Anions ihr außerhalb der gegenseitigen Kerndistanz gelegener Teil

seine anziehende Wirkung auf jenes. Diese Herabsetzung der Anziehungskraft erscheint in der Form einer Abstoßung, die sich zu der Abstoßung der beiden Kerne addiert.

Unter diesem Gesichtspunkt hat Unsöld* die Rechnung für eine abgeschlossene *K*- bzw. *L*-Schale als Anion und einen H-Kern als Kation durchgeführt. Indem er für die Elektronen des Anions mit Wasserstoffeigenfunktionen rechnet, also die gegenseitigen Elektronenstörungen vernachlässigt, findet er die Störungsenergie erster und zweiter Ordnung des Systems nach der Methode von Schrödinger. Jene ergibt aber gerade ein kugelsymmetrisches Abstoßungspotential, das man dem Bornschen Ansatz gegenüberstellen kann. Analytisch wird es durch ein Polynom in r dargestellt, welches noch mit einem für größere Entfernungen wie e^{-r} verschwindenden Faktor multipliziert ist.

Zunächst gilt die Theorie nur für den speziellen Fall, daß das Kation eine Punktladung vorstellt. Ist es aber ebenso wie das Anion von endlicher Größe, bildet seine äußerste Elektronenhülle etwa eine abgeschlossene *M*- oder *N*-Schale, so treten in dem Ausdruck der Störungsenergie noch Resonanzglieder auf, die von der gegenseitigen Vertauschbarkeit der den beiden Schalen angehörigen Elektronen herrühren. Wie Unsöld bemerkt, verschwinden diese, wenigstens praktisch, falls das Kation klein gegen das Anion ist. An dieser Annahme werden wir auch im folgenden festhalten. Dagegen werden wir beim Anion, über Unsöld hinausgehend, zulassen, daß es aus einer *M*- oder *N*-Schale besteht.

Versucht man unseren komplizierter gebauten Ausdruck durch die Bornsche Form b/r^n zu approximieren, indem man die Potentiale und die ersten Ableitungen beider für einen bestimmten Punkt einander gleichsetzt, so ergibt sich für n die auch von der Erfahrung geforderte Abhängigkeit von r. Wir haben die einfache, sich für die *K*- und *L*-Schale schon bei Unsöld findende Rechnung mit Hilfe der im ersten Abschnitt mitzuteilenden Potentiale auch auf die *M*- und *N*-Schale ausgedehnt** und das Ergebnis (n wurde dabei für die vier Werte von $r = 1$, 1,5, 2 und 3 berechnet) in Fig. 1 dargestellt. Als Abszisse ist hier die Entfernung des Kations vom Kerne des Anions gewählt, ausgedrückt in Einheiten des später in seiner Bedeutung noch genauer zu definierenden

---

* A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927; Naturw. **15**, 33, 1927.

** Wir leiten die unschwierige Rechnung hier nicht ab, um so weniger, als wir bei unseren späteren Betrachtungen stets das vollständige Störungspotential und keine Approximation desselben benutzen werden.

Anionradius $r_i = \frac{n^2 a}{Z}$*. Dies nach dem Vorgang Unsölds deshalb, um die noch unbestimmte effektive Kernladung Z des Anions herauszuschaffen.

Wir sehen ein nahezu lineares** Wachsen des Abstoßungsexponenten n mit wachsendem r und wachsender Schalennummer. n kann demnach auch Werte annehmen, die von den konstanten Abstoßungsexponenten Borns völlig verschieden sind. Bestimmt man aus unserer Figur speziell diejenigen Werte des Abstoßungsexponenten, die den Gitterkonstanten der einzelnen Salze entsprechen, so kann man diese direkt mit der Bornschen Annahme ($n = 9$) vergleichen.

1. Berechnung des Störungspotentials für die M-Schale; entsprechende Angaben für die N-, K- und L-Schale. Möglichkeit und Mängel einer Approximation. In der vorliegenden Arbeit soll es sich vor allem darum handeln, durch eine Einführung der Unsöldschen Ansätze in die Gittertheorie einige wichtige Konstanten der einfachsten zweiatomigen Salze (Alkalihalogenide und entsprechende zweiwertige Verbindungen) zu berechnen. Bevor wir uns aber dieser Aufgabe zuwenden, wollen wir kurz die mathematische Ableitung der Störungspotentiale am Beispiel der von Unsöld noch nicht behandelten M-Schale betrachten.

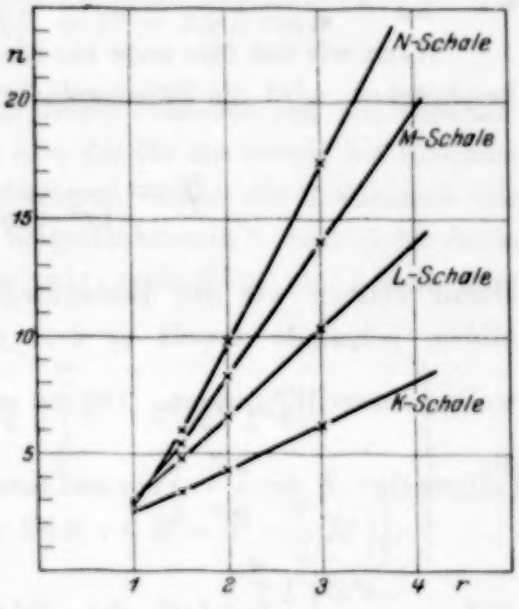


Fig. 1.

Wir nehmen also bei unserer Rechnung eine aus zwei 3 S- und sechs 3 P-Elektronen bestehende M-Schale — die inneren Schalen denken wir uns auf den Kern zusammengezogen — und stören dieses Elektronensystem durch eine im Abstand r von seinem Kern befindliche Ladung $+e$. Nach Schrödinger haben wir als Störungsenergie erster Ordnung, um deren Berechnung es sich hier handelt

$$W = \int H e \psi \bar{\psi} d\tau, \qquad (1)$$

* n bedeutet hier natürlich nicht den Exponenten der Abstoßung, sondern die Hauptquantenzahl.

** In dem praktisch nicht in Frage kommenden Intervall $1 < r < 1{,}5$ herrscht keine vollkommene Linearität.

wenn H die Störungsfunktion bedeutet. Wegen der Verschiedenheit der Eigenfunktionen für die S- bzw. P-Elektronen ist W aus zwei diesen beiden entsprechenden Bestandteilen zusammenzusetzen ($W = W^S + W^P$).

Bezeichnen wir die Lage der Elektronen durch Kugelkoordinaten ϱ, ϑ (Winkel zwischen ϱ und der die beiden Kerne verbindenden Geraden) und φ (Azimut), so haben wir zunächst als Eigenfunktionen der beiden 3 S-Elektronen

$$\psi = \frac{1}{3}\,\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\left(\frac{Z}{3a}\right)^3}\,e^{-\frac{\xi}{2}}(\xi^2 - 6\xi + 6), \tag{2}$$

wobei ξ mit ϱ durch die Beziehung $\xi = \frac{2Z}{3a}\varrho$ verbunden ist (im allgemeinen Falle einer Schale mit der Hauptquantenzahl n setzt man $\xi = \frac{2Z}{na}\cdot\varrho$).

Wenn wir uns fürs erste auf die Betrachtung eines einzigen Elektrons beschränken, wird die Störungsfunktion

$$H = \frac{-e}{\sqrt{r^2 + \varrho^2 - 2r\varrho\cos\vartheta}}. \tag{3}$$

Damit können wir den Bestandteil W^S der gesamten Störungsenergie bilden, jedenfalls soweit er dem einen S-Elektron entspricht. Wir wollen diesen W_1^S nennen. Führen wir in Analogie zu ξ noch $R = \frac{2Z}{3a}r$ $\left(\text{allgemein: } R = \frac{2Z}{na}r\right)$ ein und integrieren über ϑ und φ, so ergibt sich

$$W_1^S = \frac{-e^2Z}{108a}\left[\frac{1}{R}\int_0^R e^{-\xi}(\xi^2 - 6\xi + 6)^2\xi^2\,d\xi + \int_R^\infty e^{-\xi}(\xi^2 - 6\xi + 6)^2\xi\,d\xi\right]. \tag{4}$$

Rechnen wir dies aus und beachten, daß sich für die Wirkung des zweiten 3 S-Elektrons W_2^S, das sich von dem ersten nur durch den Elektronendrall unterscheidet, noch einmal derselbe Ausdruck ergibt, so erhalten wir als Anteil der abgeschlossenen 3 S-Schale durch Addition beider Ausdrücke

$$W^S = \frac{-e^2Z}{18a}\left[\frac{24}{R} - e^{-R}\left(\frac{24}{R} + 20 + 8R + 4R^2 - \frac{2}{3}R^3 + \frac{1}{3}R^4\right)\right]. \tag{5}$$

Gehen wir zu den 3 P-Elektronen über! Hier sind die Eigenfunktionen

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{9}\sqrt{\frac{1}{6}\cdot\left(\frac{Z}{a}\right)^3}\cdot e^{-\frac{\xi}{2}}(4-\xi)\,\xi\,.\,Y_m(\vartheta,\varphi), \\ \text{wo}\quad Y_m(\vartheta,\varphi) &= \sqrt{\frac{3}{2}\,\frac{(1-m)!}{(1+m)!}}\,P_1^m(\cos\vartheta)\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,e^{i m\varphi}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Bei der Berechnung von W^P [mit der Störungsfunktion (3)] müssen wir darauf achten, daß sich diese Eigenfunktionen noch durch den Wert der Quantenzahl m unterscheiden. Und zwar haben wir über die drei möglichen Werte der letzteren (-1, 0, $+1$) zu summieren. Es wird

$$W_1^P = \frac{-e^2 Z}{216\,a}\sum_{m=-1}^{m=+1}{}^{(m)}\int\frac{e^{-\xi}\,\xi^4\,(4-\xi)^2\,d\xi\,Y_m\,\widetilde{Y}_m\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi}{\sqrt{\xi^2+R^2-2\,\xi\,R\cos\vartheta}}. \tag{7}$$

Das ist zunächst der Anteil von drei 3 P-Elektronen mit verschiedener Quantenzahl m. Übertragen wir hier das für das zweite 3 S-Elektron Gesagte auf die drei anderen P-Elektronen, bilden die Summation mit Hilfe des Additionstheorems der Kugelfunktionen* und integrieren wieder über ϑ und φ, so erhalten wir schließlich als Anteil aller P-Elektronen

$$\left.\begin{aligned} W^P &= \frac{-e^2 Z}{36\,a}\left[\frac{1}{R}\int_0^R e^{-\xi}(4-\xi)^2\,\xi^4\,d\xi+\int_R^\infty e^{-\xi}(4-\xi)^2\,\xi^3\,d\xi\right] \\ &= \frac{-e^2 Z}{18\,a}\left[\frac{72}{R}-e^{-R}\left(\frac{72}{R}+60+24\,R+6\,R^2+R^3+\frac{1}{2}\,R^4\right)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Das Potential der gesamten M-Schale φ setzt sich aus den Ausdrücken (5) und (8) additiv zusammen. Wenn man an Stelle von R wieder r einsetzt, findet man, abgesehen von dem Coulomb-Potential

$$\varphi = \frac{e^2 Z}{18\,a}\left[\frac{96}{r}\cdot\frac{3\,a}{2\,Z}+80+32\,r\cdot\frac{2\,Z}{3\,a}+10\,r^2\left(\frac{2\,Z}{3\,a}\right)^2+\frac{1}{3}\,r^3\left(\frac{2\,Z}{3\,a}\right)^3+\frac{5}{6}\,r^4\left(\frac{2\,Z}{3\,a}\right)^4\right].e^{-\frac{2Z}{3a}\cdot r}. \tag{9}$$

* A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927.

Nach einer ganz analogen, nur noch etwas längeren Rechnung ergibt sich ebenso für die N-Schale

$$\varphi = \frac{e^2 Z}{80a}\left[\frac{320}{r}\cdot\frac{2a}{Z} + 280 + 120\,r\frac{Z}{2a} + 40\,r^2\left(\frac{Z}{2a}\right)^2 + 7\,r^4\left(\frac{Z}{2a}\right)^4 - \frac{13}{9}r^5\left(\frac{Z}{2a}\right)^5 + \frac{7}{36}r^6\left(\frac{Z}{2a}\right)^6\right]e^{-\frac{Z}{2a}r}. \quad (10)$$

Endlich wollen wir der Vollständigkeit halber die schon von Unsöld berechneten Ausdrücke für die K- und L-Schale hier anschließen.

Es ist für die K-Schale

$$\varphi = \frac{2e^2 Z}{a}\left[\frac{2}{r}\cdot\frac{a}{2Z} + 1\right]e^{-\frac{2Z}{a}r} \quad (11)$$

und für die L-Schale

$$\varphi = \frac{e^2 Z}{a}\left[\frac{8}{r}\,\frac{a}{Z} + 6 + 2\,r\frac{Z}{a} + \frac{1}{2}r^2\left(\frac{Z}{a}\right)^2\right]e^{-\frac{Z}{a}r}. \quad (12)$$

Wegen einer gewissen Umständlichkeit unserer Ausdrücke, besonders bei den höheren Schalen, könnte man daran denken, gar nicht mit den vollständigen Potentialen zu rechnen, diese vielmehr durch die einfache Form des Bornschen Ansatzes b/r^n zu approximieren. Wir selbst haben dies schon getan, als wir den Abstoßungsexponenten n in Fig. 1 als Funktion der Ionenentfernung darstellten. Bei unseren jetzigen Rechnungen ist diese Vereinfachung aber nicht möglich. Wir brauchen nämlich einmal für den Ausdruck der Gitterenergie das Potential selbst, daneben bei der Festlegung des Parameters Z, wie wir sehen werden, seine erste, schließlich für die spätere Berechnung von Kompressibilitäten auch seine zweite Ableitung. In b/r^n stehen aber nur zwei Parameter, die so bestimmt werden können, daß die Funktionen selbst und ihre ersten oder zweiten, aber jedenfalls nicht ihre beiden Ableitungen miteinander übereinstimmen. Die einander nicht angeglichenen Ableitungen können noch wesentlich differieren*.

Dieser Mangel der Approximation zwingt uns, in unseren Rechnungen stets den vollständigen Potentialansatz zu benutzen.

---

* Erst für größere Entfernungen r wird es wieder gleich, welche der beiden Approximationen wir benutzt haben. Diese ergeben asymptotisch denselben Wert. Mit Hilfe der einfachen Formel (11) für das Potential der K-Schale kann man nämlich leicht sehen, daß der Quotient der beiden sich für n aus der Approximation durch die nullte und erste bzw. durch die nullte und zweite Ableitung ergebenden Werte dem Grenzwert 1 zustrebt, wenn r ins Unendliche wächst.

2. Bestimmung der effektiven Kernladung Z eines Anions aus Gitterdaten. Diese unsere Störungsenergie wollen wir jetzt an Stelle des b/r^n in die Formel für das Gitterpotential einsetzen. Damit wird uns zugleich die Möglichkeit gegeben, die noch unbestimmte effektive Kernladung Z, die in den Ausdrücken (9) bis (12) auftritt, durch die Gitterkonstanten der einzelnen Kristalle festzulegen. Unser Verfahren entspricht der in der Einleitung erwähnten Bornschen Bestimmung des Parameters b. Unser quantenmechanischer Ansatz ist aber dann durch jene Festsetzung eindeutig definiert und zeigt hier einen großen Vorteil gegenüber der älteren Theorie, in der außerdem der Wert des Exponenten n unbestimmt bleibt*.

Bilden wir zur Berechnung des Gitterpotentials zunächst das Elementarpotential zwischen zwei Ionen, so können wir hier neben dem Coulombschen Anteil direkt unsere Störungsenergie einführen. Um das Gesamtpotential pro Ionenpaar zu bekommen, müssen wir dann über das Gitter summieren. Da es sich hier um die im einfachsten kubischen Gitter (Typus NaCl) kristallisierenden Salze handeln soll, ist uns der elektrostatische Anteil dieses Gesamtpotentials schon durch den bekannten von Madelung** berechneten Wert gegeben. Bei der Summation der Abstoßungskraft brauchen wir aber wegen ihres steilen Potentialabfalles mit r nur die sechs nächsten Nachbarn eines Ions zu berücksichtigen.

Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir zunächst für die Alkalihalogenide und speziell für solche mit einem M-schaligen Anion (Cl^-) als Gitterpotential Φ

$$\Phi = \frac{-e^2}{r}\cdot A + \frac{6e^2Z}{18a}\left[\frac{96}{r}\frac{3a}{2Z} + 80 + 32r\frac{2Z}{3a} + 10r^2\left(\frac{2Z}{3a}\right)^2 + \frac{1}{3}r^3\left(\frac{2Z}{3a}\right)^3 + \frac{5}{6}r^4\left(\frac{2Z}{3a}\right)^4\right]e^{-\frac{2Z}{3a}\cdot r}. \quad (13)$$

A ist die sich bei der Summation der elektrostatischen Kräfte ergebende Konstante, die im Falle des NaCl-Gitters den Wert $A = 1{,}748$ annimmt.

---

* Wir müssen uns freilich darüber klar sein, daß die Verhältnisse in den Unsöldschen Ansätzen noch sehr idealisiert sind (Wasserstoffeigenfunktionen für die Elektronen des Anions, Darstellung der ausgedehnten Schalen des Kations durch eine Punktladung). Wir dürfen also nicht immer erwarten, die numerische Genauigkeit eines empirischen Ansatzes zu erreichen.

** E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1918; siehe auch O. Emersleben, ebenda **24**, 73, 97, 1923.

Für die gleichgebauten zweiwertigen Verbindungen (z. B. MgS) ergibt sich analog (das Anion sei auch hier eine M-Schale)

$$\Phi = \frac{-e^2}{r} B + 12 \frac{e^2 Z}{18a} \left[\frac{96}{r} \frac{3a}{2Z} + \cdots + \frac{5}{6} r^4 \left(\frac{2Z}{3a} \right)^4 \right] e^{-\frac{2Z}{3a} r}. \quad (14)$$

In dem elektrostatischen Anteil ist A durch den neuen Koeffizienten $B = 6{,}990$* zu ersetzen. Weiter äußert sich die Proportionalität der Abstoßungskraft mit der Kationladung in einem Hinzutreten des Faktors 2 zu dem Klammerausdruck. Entsprechende Formeln gelten für die anderen Schalen.

Das Minimum der Gitterenergie liefert nun in jedem Falle den Gleichgewichtsabstand r_0 zweier Ionen, nur abhängig von dem noch unbestimmten Parameter Z. Dieser läßt sich nun so bestimmen, daß der theoretische Abstand stets mit der entsprechenden experimentellen Gitterkonstante zusammenfällt.

Dann gelten folgende Beziehungen: Aus der Bedingung $\Phi'(r) = 0$ ergeben sich nach geringen Umformungen den einzelnen Schalen entsprechend folgende Gleichungen (zunächst für einwertige Verbindungen):

$$K\text{-Schale:} \quad A - 6 e^{-R} (2 + 2R + R^2) = 0, \quad (15)$$

$$L\text{-Schale:} \quad A - 6 e^{-R} (8 + 8R + 4R^2 + R^3 + \tfrac{1}{2} R^4) = 0, \quad (16)$$

$$M\text{-Schale:} \quad A - e^{-R} (48 + 48R + 24R^2 + 6R^3 + \tfrac{9}{2} R^4 - \tfrac{3}{2} R^5 + \tfrac{5}{12} R^6) = 0, \quad (17)$$

$$N\text{-Schale:} \quad A - e^{-R} (48 + 48R + 24R^2 + 6R^3 + 6R^4 - \tfrac{21}{5} R^5 + \tfrac{32}{15} R^6 - \tfrac{47}{120} R^7 + \tfrac{7}{240} R^8) = 0. \quad (18)$$

Die mit jeder Schale wechselnde Bedeutung von R, das wir der größeren Einfachheit halber an Stelle von r wieder eingeführt haben, ist dabei durch die schon im ersten Abschnitt gegebene allgemeine Beziehung $R = \frac{2Z}{na} \cdot r$ festgelegt.

Ähnliche Gleichungen lassen sich nach Formel (14) für die zweiwertigen Verbindungen aufstellen. Sie unterscheiden sich von den ebengenannten dadurch, daß in ihnen B für A steht und die Klammer mit dem Faktor 2 multipliziert wird.

---

* O. Emersleben, l. c.

Lösen wir diese durch Näherungen auf, so finden wir, wenn z. B. R_0 die Lösung der einer M-Schale entsprechenden Gleichung bedeutet, daraus als Ionenabstand r_0

$$r_0 = \frac{3a}{2Z} \cdot R_0$$

$$\left(\text{im allgemeinen Falle: } r_0 = \frac{na}{2Z} R_0\right).$$

Setzen wir diesen Ausdruck gleich der gemessenen Gitterkonstante D*, so ergibt sich für Z die Beziehung

$$Z = \frac{3a}{2D} \cdot R_0 \qquad \left(Z = \frac{na}{2D} R_0\right). \tag{19}$$

Z wird also umgekehrt proportional zu D.

3. Grenzen des Verfahrens und numerische Werte für die effektive Kernladung Z. Unsere Theorie ist nur beschränkt anwendbar (vgl. S. 708). Wir benutzen deshalb bei der Berechnung der effektiven Kernladung Z nach (19) von den Alkalihalogeniden nur diejenigen Verbindungen des F, Cl, Br und des ihnen hier als Anion gleichwertigen H, deren positive Bestandteile wirklich kleiner sind als die negativen (das sind mit Ausnahme des KF die Ionen des Li, Na und K). Die Dimensionen entnehmen wir einer Arbeit von Fajans und Herzfeld**, deren Resultate eine größenordnungsmäßige Abschätzung gestatten. Analog lassen wir bei den Verbindungen des O, S und Se mit Mg, Ca und Sr die Kristralle SrO sowie SrS unberücksichtigt (hier entstammen die Radien einer Arbeit von Grimm***, der die Ergebnisse von Fajans-Herzfeld auf die zweiwertigen Ionen ausgedehnt hat).

Wie wir in Tabelle 1 sehen, liefert uns die Formel (19) für das Z eines bestimmten Anions (z. B. Cl^-) einen nahezu konstanten Wert. Völlige Konstanz können wir nicht erwarten, da sich auch der Einfluß des Kations in der bei verschiedenen Kationen ebenfalls wechselnden Gitterkonstante bemerkbar machen wird. In der Folge werden wir bei der Berechnung von Kristalleigenschaften unter den verschiedenen Werten von Z immer denjenigen auswählen, der durch die Gitterkonstante des gerade betrachteten Kristalls bestimmt wird.

---

* Die Gitterkonstanten nach P. P. Ewald, Handb. d. Phys. XXIV, S. 334.
** K. Fajans und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920.
*** H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 353, 1921.

Tabelle 1.

Z	H^-	F^-	Cl^-	Br^-	Z	O^{--}	S^{--}	Se^{--}
Falls das Kation:					Falls das Kation:			
Li^+	0,61	2,60	4,54	7,07	Mg^{++}	2,24	4,08	6,65
Na^+	—	2,30	4,14	6,54	Ca^{++}	1,96	3,71	6,13
K^+	—	—	3,71	5,90	Sr^{++}	—	—	5,82

4. Ionenradien. Wir haben schon in der Einleitung kurz von der Beziehung zwischen der effektiven Kernladung eines Ions und seinem Ionenradius r_i gesprochen und wollen diese jetzt etwas näher betrachten.

In der Wellenmechanik ist zunächst völlig unbestimmt, wie man einen Radius der statistischen Ladungsverteilung definieren soll. Wir müssen diesen offenbar als einen Mittelwert des vom Kern aus gezogenen Radiusvektors als eine gewisse Halbwertsentfernung der nach außen abklingenden Ladung auffassen.

Wir erhalten dabei verschiedene Ausdrücke, je nachdem wir den Mittelwert des Radius r selbst oder den des reziproken bilden. Der größeren Einfachheit der Endformel halber wählen wir die letzte Definition und haben

$$\frac{1}{r_i} = \overline{\frac{1}{r}} = \int \frac{\psi \tilde{\psi}}{r} d\tau = \frac{Z}{n^2 a}. \qquad (20)^*$$

Das ist dieselbe von uns schon oben benutzte Beziehung, wie sie sich in der älteren Quantentheorie für den Radius des n-ten Bohrschen Kreises ergibt.

Die Werte der so erhaltenen Anionradien (in Å) zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

r_i	H^-	F^-	Cl^-	Br^-	r_i in Å	O^{--}	S^{--}	Se^{--}
Falls das Kation:					Falls das Kation:			
Li^+	0,87	0,82	1,05	1,20	Mg^{++}	0,95	1,17	1,28
Na^+	—	0,92	1,15	1,30	Ca^{++}	1,08	1,29	1,38
K^+	—	—	1,29	1,44	Sr^{++}	—	—	1,46
Fajans und Herzfeld . .	—	0,75	0,95	1,02	Grimm	0,89	1,10	1,14
Pauling	2,08	1,36	1,81	1,95	Pauling . . .	1,76	2,19	2,32

* Der Wert des Integrals nach Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 355, 1927, $\bar{r}$ steht zu diesem in einfacher Beziehung. Nach I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 635, 1926, ist nämlich

$$\bar{r} \cdot \overline{\frac{1}{r}} = 1 + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{l\,(l+1)}{n^2}\right), \quad \text{wo} \quad l \leq n-1.$$

Da für die Ionenradien dasselbe gilt wie für die Z, variieren auch diese noch innerhalb gewisser Grenzen. Wir hätten eben nur in dem Falle eines Kristalls mit punktförmigem Kation — die Halogenwasserstoffe, die sonst dieser Bedingung entsprächen, bilden Molekülgitter und sind deshalb nicht zu gebrauchen — vollkommene Eindeutigkeit. Hier wollen wir uns darauf beschränken, da die Unterschiede ohnehin nicht groß sind, denjenigen eine besondere Bedeutung zuzusprechen, für die das Kation besonders klein ist (Li- bzw. Mg-Salze).

Wir vergleichen insbesondere mit unseren auf Li und Mg bezogenen Werten die Angaben von Fajans und Herzfeld bzw. Grimm, die durch eine gewisse Erweiterung der ersten Bornschen Ansätze für die Abstoßungskraft erhalten worden sind. Sie haben die Bedeutung von Radien der den Elektronenkuben umschriebenen Kugeln. Ihre nahe Übereinstimmung mit unseren Werten zeigt, daß der Ort dieses Kubus gerade dem räumlichen Mittelwert der Schrödingerschen Ladungsverteilung entspricht.

Nur um den grundsätzlichen Unterschied zu zeigen, der zwischen unseren Ergebnissen und der Goldschmidt† bzw. Paulingschen †† Definition und Bestimmung von Ionenradien besteht, haben wir der Tabelle noch die Resultate Paulings angefügt. Die Summe von Anion- + Kationradius würde bei ihnen definitionsgemäß den gesamten Gitterabstand des betreffenden Kristalls ausfüllen.

5. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs. Aus der Gitterkonstante des LiH haben wir in Tabelle 1 die effektive Kernladung des Wasserstoffanions H^- zu 0,61 gefunden. Wir wollen diese dazu benutzen, um aus der Energiedifferenz des H-Atoms und dieses Anions die Elektronenaffinität E_H zu bestimmen.

Setzen wir die beiden Elektronen des H^- als wasserstoffähnlich unter der Einwirkung der Kernladung $Z = 0{,}61$ voraus, so ergibt sich für die Energie E des heliumartigen Anions

$$E = -2Z^2 . E^*, \tag{21}$$

wobei $-E^*$ die Energie des H-Atoms im Grundzustande bedeutet.

Bei diesem Ansatz müssen wir uns freilich darüber klar sein, daß wir die Bedeutung des seiner Ableitung entsprechend zunächst nur für ein Gitterion definierten Z hier auf ein freies Ion übertragen.

† V. M. Goldschmidt, ZS. f. techn. Phys. **8**, 251, 1927.
†† L. Pauling, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 765, 1927.

Die fragliche Energiedifferenz, d. h. die Elektronenaffinität E_H, wird dann

$$E_H = -E^*(1-2Z^2). \tag{22}$$

Pro Mol gerechnet findet man: $E_H = -80$ kcal.

Dieser Wert, der den Wasserstoff als wesentlich elektropositiv kennzeichnen würde, ist aber recht unsicher vor allem, weil er gegen kleine Änderungen der effektiven Kernladung sehr empfindlich ist. Nach dem, was wir über Z gesagt haben, scheint er uns auch wenig vertrauenerweckend.

Wie sehr es auf diese Größe ankommt, sieht man z. B. daraus, daß Pauling*, der mit einem experimentell bestimmten Z von 0,70 an Stelle unseres 0,61 prinzipiell die gleiche Rechnung durchführt, für E_H den Wert $E_H = -1{,}85$ kcal findet.

Auf andere Weise, nämlich durch Zerlegung der Gitterenergie von Alkalihydriden, bestimmten zuerst Joos und Hüttig** den Wert von E_H zu $+23$ kcal. Nach dem gleichen Prinzip erhielt Kasarnowsky*** in einer ersten Arbeit $E_H = -22 \pm 20$ kcal, später zusammen mit Proskurnin**** (nach neuen Dichtebestimmungen für das NaH und KH) $E_H = -1$ kcal, also ungefähr den Paulingschen Wert. Freilich beträgt die Unsicherheit des letzten Resultats ± 15 kcal.

6. Kompressibilitäten. Wir wenden uns zu unseren Gitterpotentialen zurück. Nachdem wir den Parameter Z in der angegebenen Weise festgelegt haben, sind diese völlig bestimmt. Wir können sie vor allem dazu verwenden, die Kompressibilität der Alkalihalogenide sowie der entsprechenden zweiwertigen Verbindungen zu berechnen, eine Größe, deren experimenteller Wert der älteren Theorie gerade dazu diente, ihren zweiten Parameter n zu bestimmen.

Nach der Gittertheorie ist die Kompressibilität eines Kristalls gegeben durch

$$\frac{1}{\varkappa} = \Delta \frac{d^2\Phi}{d\Delta^2}, \tag{23}$$

wo Δ den Rauminhalt der Elementarzelle und Φ das Gitterpotential, genommen für diese Zelle, bedeutet.

---

* L. Pauling, Phys. Rev. **29**, 285, 1927.
** G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 1926.
*** J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926.
**** J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, ebenda **43**, 512, 1927.

Wählen wir als Elementarzelle, so wie wir es bei der Aufstellung der Gitterpotentiale schon indirekt getan haben, das bekannte, gerade ein Ionenpaar enthaltende Rhomboeder, so ist

$$\Delta = \tfrac{1}{4} a^3 = 2 D^3,$$

wenn a die Kantenlänge des Elementarwürfels und D die Gitterkonstante, der Abstand ungleichwertiger Ionen ist $\left(D = \frac{a}{2}\right)$. Das ergibt

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{18 D} \left(\frac{d^2 \Phi}{d r^2}\right)_{r=D} \tag{24}$$

Betrachten wir zunächst die Alkalihalogenide, so haben wir hier nach Formel (24) für die einzelnen Schalen (die K-Schale fehlt, da für Li H keine Messungen der Kompressibilität vorliegen) die folgenden Gleichungen

L-Schale:

$$\frac{d^2 \Phi}{d r^2} = e^2 \left[-\frac{2 A}{r^3} + 6 \frac{Z}{a} e^{-\frac{Z}{a} r} \left(\frac{16}{r^3} \frac{a}{Z} + \frac{16}{r^2} + \frac{8}{r} \frac{Z}{a} + 3 \left(\frac{Z}{a}\right)^2 + \frac{1}{2} r^2 \left(\frac{Z}{a}\right)^4 \right) \right]. \tag{25}$$

M-Schale:

$$\frac{d^2 \Phi}{d r^2} = e^2 \left[-\frac{2 A}{r^3} + \frac{Z}{3 a} e^{-\frac{2 Z}{3 a} r} \left(\frac{192}{r^3} \cdot \frac{3}{2} \frac{a}{Z} + \frac{192}{r^2} + \frac{96}{r} \frac{2 Z}{3 a} + 36 \left(\frac{2 Z}{3 a}\right)^2 - 6 r \left(\frac{2 Z}{3 a}\right)^3 + 18 r^2 \left(\frac{2 Z}{3 a}\right)^4 - \frac{19}{3} r^3 \left(\frac{2 Z}{3 a}\right)^5 + \frac{5}{6} r^4 \left(\frac{2 Z}{3 a}\right)^6 \right) \right]. \tag{26}$$

N-Schale:

$$\frac{d^2 \Phi}{d r^2} = e^2 \left[-\frac{2 A}{r^3} + \frac{3 Z}{20 a} e^{-\frac{Z}{2 a} r} \left(\frac{320}{r^3} \frac{2 a}{Z} + \frac{320}{r^2} + \frac{160}{r} \cdot \frac{Z}{2 a} + 60 \left(\frac{Z}{2 a}\right)^2 - 20 r \left(\frac{Z}{2 a}\right)^3 + 62 r^2 \left(\frac{Z}{2 a}\right)^4 - \frac{382}{9} r^3 \left(\frac{Z}{2 a}\right)^5 + \frac{491}{36} r^4 \left(\frac{Z}{2 a}\right)^6 - \frac{17}{9} r^5 \left(\frac{Z}{2 a}\right)^7 + \frac{7}{72} r^6 \left(\frac{Z}{2 a}\right)^8 \right) \right]. \tag{27}$$

Bevor wir uns an die Vergleichung der durch diese Formeln berechneten Werte mit der Erfahrung machen, müssen wir uns noch über eines klar sein. Unsere Rechnungen gelten sämtlich nur für das undeformierte Gitter (äußerer Druck $p = 0$) beim absoluten Null-

punkt der Temperatur, wo die Lage der Ionen auch nicht durch Wärmebewegung gestört ist. Die Messung aber gibt die Werte von $\varkappa$ einmal bei verschiedenen Drucken und dann bei Zimmer- bzw. einer anderen normalen Temperatur, etwa 30° C. Da nun $\varkappa$ sowohl vom Druck als auch von der Temperatur abhängt, können wir nicht erwarten, daß die experimentellen Werte ohne weiteres mit den unseren übereinstimmen. Die von der Temperatur selbst unabhängige Druckabhängigkeit von $\varkappa$ läßt sich zwar bei hinreichend großer Veränderungsmöglichkeit des äußeren Druckes recht gut durch Extrapolation herausschaffen, also auf den spannungslosen Zustand reduzieren. Nicht so günstig steht es aber mit der Temperaturabhängigkeit, die Slater* auf ähnliche Weise behandeln will. Er mißt $\varkappa$ bei 30° C und 70° C und extrapoliert dann schon mit diesen beiden Werten unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit von der Temperatur auf den absoluten Nullpunkt. Exakt ist diese letzte Hypothese, wie übrigens Slater auch selbst ausdrücklich bemerkt, nun jedenfalls nicht erfüllt. Vielleicht gibt sie aber doch bessere Resultate als die gewöhnliche mit der Temperaturabhängigkeit wohl noch stärker behaftete Beobachtung.

Deshalb wollen wir in der folgenden Tabelle neben einigen anderen Messungen unseren berechneten Werten auch jene extrapolierten gegenüberstellen. Die Messungen entstammen einmal einer Arbeit von Richards und Saerens**, deren Werte sehr nahe mit den älteren von Madelung und Fuchs*** sowie Richards und Jones**** übereinstimmen und bei einer Temperatur von 20° C gemacht sind. Die anderen entnehmen wir der soeben genannten Arbeit von Slater, und zwar benutzen wir hier diejenigen, deren Resultate einer Temperatur von 30° C entsprechen.

Wenn man die verschiedenen Zeilen der Tabelle miteinander vergleicht, so findet man die beste und zugleich eine besonders gute Übereinstimmung zwischen den extrapolierten Werten Slaters und unserer Rechnung. Auch die übrigen Messungen weichen nicht wesentlich von dieser ab.

Gehen wir zu den Kompressibilitäten der zweiwertigen Verbindungen über, so gelten auch für diese neben (24) die Gleichungen (25) bis (27) nur mit dem Unterschied, daß in diesen wieder an die Stelle von A die Größe B tritt und die runden Klammern den Faktor 2 erhalten.

---

* J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.
** T. Richards und E. Saerens, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 934, 1924.
*** E. Madelung und R. Fuchs, Ann. d. Phys. **65**, 289, 1921.
**** T. Richards und G. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 158, 1909.

Tabelle 3.

$\varkappa \cdot 10^{12}$		F	Cl	Br
Li	Gitter ber.	1,46	2,70	2,72
	Richards 20°	—	3,7	5,0
	Slater 30°	1,53	3,41	4,31
	„ extr.	1,4	2,7	3,2
Na	Gitter ber.	2,44	3,50	3,62
	Richards 20°	—	4,3	5,3
	Slater 30°	—	4,2	5,08
	„ extr.	—	3,3	3,9
K	Gitter ber.	—	5,28	5,48
	Richards 20°	—	5,2	6,4
	Slater 30°	—	5,63	6,70
	„ extr.	—	4,8	5,5

Der Vergleich mit den experimentellen Daten gestaltet sich hier aber wesentlich ungünstiger als bei den Alkalihalogeniden. Dies vor allem deshalb, weil überhaupt nur die Kompressibilität von Periklas (MgO) genau gemessen worden ist*, während für die Werte aller anderen Salze nur außerordentlich rohe und unbestimmte Schätzungen vorliegen. Wir entnehmen diese einer Arbeit von Hund**.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

$\varkappa \cdot 10^{12}$		O	S	Se
Mg	Gitter ber.	0,42	0,69	0,75
	Messung	0,71	~ 1,5	~ 3
Ca	Gitter ber.	0,71	0,98	1,04
	Messung	~ 1	~ 2,5	~ 4

Man sieht, daß wenigstens der Gang und die Größenordnung der berechneten Werte richtig sind. Mehr darf man wohl hier nicht erwarten.

7. Die Gitter- und Dissoziationsenergie der Alkalihalogenide. Im Anschluß an Abschnitt 2 möchten wir versuchen,

* E. Madelung und R. Fuchs, l. c.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925. Hier sind zunächst die Abstoßungsexponenten n gegeben, die nach der bekannten Bornschen Formel aus der durch einen Kreisprozeß näherungsweise bestimmten Gitterenergie folgen. Aus diesen haben wir mit Hilfe der Beziehung $n = 1 + (18/A \cdot e^2) \cdot \frac{D^4}{\varkappa}$ die einzelnen Kompressibilitäten angenähert bestimmt.

die Gitterenergien unserer Salze neu zu berechnen. Diese sind durch den Wert der Gitterpotentiale im Punkte $r = D$ definiert (D = Gitterkonstante).

Zwischen der Gitterenergie U eines Kristalls und der Dissoziationsenergie V seiner gasförmigen Molekel besteht aber die Beziehung

$$V = U - S, \tag{28}$$

wo S die Sublimationswärme des festen Salzes beim absoluten Nullpunkt der Temperatur bedeutet. Haben wir also U berechnet, und nehmen wir für S experimentelle Werte, hier die Messungen von Wartenbergs*, so finden wir damit auch V. Wir wollen dies $V_{exp.}$ nennen.

Dieselbe Größe können wir auch rein theoretisch ermitteln. Nehmen wir an, daß der Wert der effektiven Kernladung für ein Ion des Moleküls der gleiche ist wie für dasselbe Ion im Gitter, was übrigens Born von seinen beiden Parametern b und n fordern muß, so erhalten wir für das Potential zweier Ionen im Molekül u folgenden Ausdruck**

$$u = \frac{-e^2}{r} + \frac{e^2 Z}{18a}\left[\frac{96}{r}\frac{3a}{2Z} + 80 + 32\,r\,\frac{2Z}{3a} + 10\,r^2\left(\frac{2Z}{3a}\right)^2 + {}^1/_3\,r^3\left(\frac{2Z}{3a}\right)^3 + {}^5/_6\,r^4\left(\frac{2Z}{3a}\right)^4\right] e^{-\frac{2Z}{3a}\cdot r}. \tag{29}$$

Das Minimum dieser Funktion liefert uns zunächst den Gleichgewichtsabstand im Molekül***. Ihr Wert für diesen Abstand, nur noch mit umgekehrtem Vorzeichen genommen und pro Mol gerechnet, ist dann die gesuchte Dissoziationsenergie. Wir bezeichnen sie zum Unterschied von der obigen mit $V_{theor.}$ Der Vergleich der beiden V ergibt eine neue Kontrolle unserer Grundannahmen.

In der Tabelle 5 haben wir den älteren Werten der Gitterenergie, die mit Hilfe der bekannten Bornschen Beziehung und der Annahme $n = 9$ berechnet worden sind, unsere eigenen Werte gegenübergestellt. Sie sind fast alle ein wenig (im Höchstfall 5 %) größer als jene. Bei

---

* H. v. Wartenberg und Ph. Albrecht, ZS. f. Elektrochem. **27**, 162, 1921; H. v. Wartenberg und H. Schulz, ebenda **27**, 568, 1921.

** Speziell im Falle eines Moleküls mit einer M-Schale als Anion. Die Ausdrücke für die anderen Schalen lauten ganz analog.

*** Mit Hilfe des Gleichgewichtsabstandes zweier Ionen, der sich in unserer Rechnung zu 0,79 bis 0,87 des entsprechenden Gitterabstandes ergibt, könnten wir nun auch das Trägheitsmoment, elektrische Moment und vor allem die Kernschwingungsfrequenz der Moleküle berechnen. Wir wollen das aber unterlassen, da im Falle der Alkalihalogenide noch keine Messungen für diese Größen bekannt sind.

ihrer Bestimmung sind analog unseren früheren Betrachtungen in Abschnitt 2 für die Abstoßungskraft nur die sechs nächsten Nachbarn eines Ions berücksichtigt worden. Aus einer Arbeit von Reis* — wir werden in anderem Zusammenhang noch näher auf diese einzugehen haben —, in der er unter anderem den Einfluß der übrigen Ionen abschätzt, kann man leicht ersehen, daß dieser zum mindesten sehr geringfügig ist.

Tabelle 5.

U in kcal		F	Cl	Br
Li	Wellenmech.	245	207	191
	Born/Grimm	254	205	191
Na	Wellenmech.	220	190	177
	Born/Grimm	220	178	169
K	Wellenmech.	—	170	159
	Born/Grimm	196	165	154

Die nächste Tabelle enthält als Zusammenfassung der Resultate dieses Abschnitts neben den Gitterenergien U in der zweiten Spalte die experimentellen Sublimationswärmen**. In der folgenden stehen die Differenzen der vorangehenden Werte oder die $V_{exp.}$, die mit den $V_{theor.}$ übereinstimmen sollen. Auf die Zahlen der letzten Spalte kommen wir bei der Betrachtung der Ionendeformation noch zurück. Die Energiewerte der Tabelle sind dabei sämtlich wie üblich in kcal ausgedrückt.

Tabelle 6.

	U	S	$V_{exp.}$	$V_{theor.}$	$\frac{V_{exp.}}{U}$
LiF	245	69	176	172	0,72
LiCl	207	49	158	138	0,76
LiBr	191	47	144	124	0,75
NaF	220	71	149	153	0,68
NaCl	190	58	132	126	0,69
NaBr	177	51	126	115	0,71
KCl	170	53	117	113	0,69
KBr	159	51	108	103	0,68

8. Schlüsse auf die Deformationsenergien. Bevor wir die „experimentellen“ mit den theoretisch abgeleiteten Dissoziationsenergien

* A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 294, 1920.

** Ihre aus den Verdampfungswärmen v. Wartenbergs umgerechneten Werte verdanke ich einer mir freundlicherweise überlassenen Zusammenstellung von Herrn Prof. Fajans.

vergleichen, wollen wir wegen ihrer Bedeutung für das Folgende noch kurz die besonderen physikalischen Voraussetzungen herausstellen, die in den Werten der letzteren enthalten sind. Es kommt uns da vor allem auf die Feststellung an, daß wir beim Ansatz der Formel (29) für das Molekülpotential, von allen Deformationseffekten der Ionen abgesehen, diese vielmehr als absolut starre Gebilde behandelt haben. Wir sind hierin unter anderem der im vorigen Abschnitt erwähnten Arbeit von Reis gefolgt, der diese energetischen Fragen mit Hilfe der Bornschen Theorie der Gitterkräfte untersucht hat. Reis findet eine recht gute Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen der Dissoziationsenergien.

Sehen wir uns daraufhin unsere eigenen Werte an! (Tabelle 6.) Hier können wir zwischen den angegebenen Größen gewisse Differenzen und, was das Wesentliche ist, in diesen Differenzen einen sehr charakteristischen Gang feststellen. Bei den verschiedenen Verbindungen ein und desselben Kations (z. B. bei der Reihe der Li-Salze) ist nämlich die Übereinstimmung um so schlechter, je größer das entsprechende Anion und damit seine Polarisierbarkeit ist. Daß es gerade auf diese ankommt, zeigen auch die Werte der letzten Spalte. Nach Reis, unter der Annahme starrer Ionen, sollten diese konstant sein. (Reis findet aus seiner Rechnung dafür einen Wert: $\frac{V_{\text{exp.}}}{U} = 0{,}68$.) Ihr Wachsen mit wachsender Größe und Deformierbarkeit des Anions bei gleichem Kation zeigt deutlich, daß bei der Bildung eines Moleküls neben der Dissoziationsenergie der starren Ionen noch eine gewisse Deformationsenergie frei wird, die von der freiwilligen Deformation des Anions im Felde des Kations herrührt. Unsere $V_{\text{theor.}}$ sind also als untere Grenzwerte aufzufassen, denen sich die wahren Werte um so mehr annähern, je weniger deformierbare Ionen wir vor uns haben. (Wir denken hierbei stets nur an die Deformierbarkeit der Anionen, gegenüber denen die der betrachteten Kationen verschwindend klein ist.)

Aus unseren Betrachtungen dürfen wir jedenfalls folgern, daß bei diesen Energiefragen die Deformationserscheinungen eine bestimmte Rolle spielen. Wir haben aber nicht die Möglichkeit, exakte quantitative Aussagen über die Größe der Deformationsenergien zu machen. Wohl kennen wir die als Maß der Polarisierbarkeit α dienende Molekularrefraktion der einzelnen freien Ionen, wissen aber nicht, in welcher Weise sich diese bei ihrer Vereinigung zum Molekül ändert. Daß sie sich ändert, und zwar so, daß die Anlagerung eines Kations eine Verminderung von α,

also eine Verfestigung der äußeren Elektronenhülle bewirkt, ist nach den Untersuchungen von Fajans und Joos* klar. Diese beziehen sich aber nur auf die im Falle der Alkalihalogenide allein zugänglichen Werte der Refraktion für freie bzw. im Kristallgitter, aber nicht im Molekül gebundene Ionen. Nun ist der Abfall der Polarisierbarkeit eines Anions um so größer, je näher das Kation an dasselbe herangebracht wird. Da die Ionen im Molekül enger aneinander gebunden sind als im Gitter (vgl. S. 722, Anm. ***), wird man nur erwarten können, daß hier die Polarisierbarkeit α gegenüber dem für freie Ionen geltenden Wert noch stärker heruntergesetzt wird, als es schon für Gitterionen der Fall ist.

Den Versuch, mit einem festen α als mit einer für das bestimmte Ion charakteristischen Konstante zu rechnen und damit die Deformationsenergie in erster Näherung quantitativ zu bestimmen, haben Born und Heisenberg** gemacht. Gitter- und Dissoziationsenergie berechnen sie nach der älteren Auffassung der Abstoßungskraft. Fügen sie dann die Deformationsenergie der letzteren hinzu, so erhalten sie ein neues $V_{\text{theor.}}$, das sie mit ihrem $V_{\text{exp.}}$ vergleichen können. Sie finden eine recht nahe Übereinstimmung, die aber nach einer bei den Werten der Sublimationswärmen noch nötigen Korrektur*** gerade um die Größenordnung der Deformationsenergie verändert wird und dann weniger gut ist als die in der Arbeit von Reis. Ihr Resultat könnte man also eher als eine Bestätigung der älteren Vorstellung von der Starrheit der Ionen ansehen.

Wir glauben aber in diesem Abschnitt wenigstens qualitativ gezeigt zu haben, daß bei Benutzung der Unsöldschen Ansätze dieses letzte, zunächst überraschende Ergebnis bedeutungslos wird, daß vielmehr bei diesen Bildungsprozessen stets bestimmte Deformationseffekte in Erscheinung treten.

9. **Die Halogenwasserstoffe.** Wenn sich bei allen unseren bisherigen Betrachtungen die große Brauchbarkeit der neuen Theorie zeigt, müssen wir doch auch auf eine Frage eingehen, in der sie zunächst versagt. Bestimmen wir nämlich die Gleichgewichtsabstände der gasförmigen Halogenwasserstoffe, und zwar mit Hilfe derselben Rechnung, die wir für die gasförmigen Alkalihalogenide benutzt haben, so

---

* K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924. Vgl. auch K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. **130**, 724, 1927.

** M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

*** Fajans hat wohl zuerst bemerkt, daß Born und Heisenberg mit den Verdampfungswärmen der flüssigen Verbindungen rechnen, anstatt mit der hier angebrachten Sublimationswärme der festen Salze.

können wir diese mit den experimentell aus Bandenspektren gefundenen Werten vergleichen *.

Hier ergeben sich in jedem Falle stärkere Abweichungen der Theorie vom Experiment, und zwar sind die theoretischen Werte durchweg zu groß. Ihnen entsprechend würde sich der H-Kern weit außerhalb des Anions in einer Entfernung befinden, die ungefähr dem doppelten Radius des Halogenions entspricht. Nach Mecke liegt er dagegen, wenn nicht innerhalb desselben, so doch in seiner allernächsten Nähe.

Wir können diese Unstimmigkeit daraus erklären, daß in diesem Falle einmal die Deformationseffekte besonders hervortreten, und daß sich zweitens die Nichtberücksichtigung der gegenseitigen Elektronenstörungen im Anion (bei der einfachen Übereinanderlagerung der Eigenfunktionen) stärker bemerkbar macht.

Zusammenfassung. Es kam uns in unserer Arbeit vor allem darauf an, die Brauchbarkeit der quantenmechanischen Ausdrücke zur Berechnung von Kristalleigenschaften nachzuweisen. Nach einer für unsere Zwecke notwendigen Ausdehnung der Unsöldschen Rechnung auf die Potentiale höherschaliger Ionen war unsere Hauptaufgabe, die Kompressibilität der einfachsten zweiatomigen Salze zu bestimmen. Dies ist ja die Größe, deren Berechnung der älteren empirischen Theorie verschlossen bleibt. Dazu hatten wir die in unseren Formeln als unbestimmter Parameter auftretende effektive Kernladung Z der Anionen in irgend einer Weise festzulegen. Wir setzten sie zu der experimentellen Gitterkonstante in Beziehung. Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Kompressibilitäten gestaltete sich dann recht günstig, jedenfalls solange die letzteren als einigermaßen sicher anzusehen waren.

Mit den bekannten Z konnten wir nebenher auch die Dimensionen einiger Ionen bestimmen, die wir in Übereinstimmung mit gewissen älteren Werten erhielten.

Eine geringere Rolle als in den eben besprochenen Fällen spielt die Form des Abstoßungspotentials für die Werte der Gitterenergie. Um aber auch hier die feineren Unterschiede hervortreten zu lassen und damit zugleich die Bedeutung der Ionendeformation zu erweisen, berechneten wir auch diese Größe sowie die Dissoziationsenergie der Moleküle. Die Verschiebung in den Werten beider gegenüber den älteren von Born ergab die Notwendigkeit der Einführung von Deformationsenergien, ganz so, wie man es annehmen mußte.

---

* R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927.

Schließlich suchten wir das Versagen der Theorie im Falle der Halogenwasserstoffe durch einen Hinweis auf die hier stärker auftretenden Elektronenstörungen sowie Deformationserscheinungen verständlich zu machen.

Für die Weiterbildung unserer Theorie käme es vor allem darauf an, in dem Grundansatz des Abstoßungspotentials die endliche Größe der Kationen zu berücksichtigen. Man könnte dann vielleicht hoffen, alle die Eigenschaften chemischer Verbindungen zu erklären, die von der Elektronenhülle des Kations und der Zahl der diese zusammensetzenden Elektronen abhängen.

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. A. Sommerfeld, für seine freundliche Unterstützung und mannigfachen Rat, ebenso Herrn Dr. A. Unsöld für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stetes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

München, Institut für theoretische Physik.

Über den Bauschingereffekt.

Von **Hikoroku Shoji** in Sendai.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. August 1928.)

Der Bauschingereffekt wird in Anlehnung an die Boltzmannsche Theorie der elastischen Nachwirkung damit erklärt, daß das Superpositionsprinzip gültig ist.

Vor einem Jahre veröffentlichten G. Sachs und ich* „Zug-Druckversuche an Messingkristallen (Bauschingereffekt)". Fig. 1 stellt eine der damals erhaltenen Zug-Druckkurven dar. Die Abhängigkeit der Kurvenform von der Vorgeschichte kann man in diesem Falle erklären, wenn man, wie z. B. E. Boltzmann** in seiner Theorie der Nachwirkung bei Torsion und S. Kusakabe*** in Torsionsversuchen an Gesteinen, das Prinzip der Superposition als gültig annimmt.

Es wird vorausgesetzt, daß der Probekörper langsam verformt worden ist, 1. bis die Verformung $\lambda = +\lambda_1$ erreicht ist, 2. in entgegengesetzter Richtung bis $\lambda = -\lambda_2$ und 3. wieder in entgegengesetzter

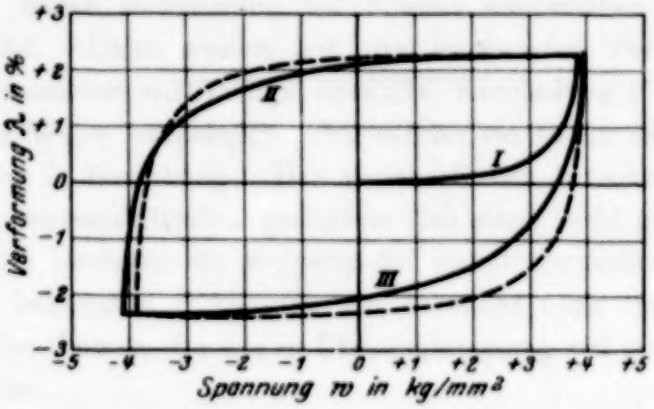


Fig. 1.

Richtung. Dabei sollen die Spannung oder der Druck so aufgebracht werden, daß die Änderung der Verformung in jedem Einheitszeitintervall immer gleich ist, d. h. die Verformung der Zeit proportional ist.

Die Spannung (oder der Druck) ω und die (kleine) Verformung λ seien im ersteren Teile der Kurve durch die Beziehung (Fig. 1)

$$\omega = f(\lambda) \qquad (1)$$

* G. Sachs und H. Shoji, ZS. f. Phys. **45**, 776, 1927.
** L. Boltzmann, Wied. Ann., Ergbd. **7**, 624, 1876.
*** S. Kusakabe, Journ. Coll. Sci. Tokyo **19**, Art. 6, 1903.

verbunden. Dann ergibt das Prinzip der Superposition, daß der zweite Teil der Kurve durch

$$\omega = f(\lambda_1 + \lambda') - 2f(\lambda'), \tag{2}$$

wo

$$\lambda' = \lambda_1 - \lambda;$$

und der dritte Teil durch

$$\omega = f(2\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda'') - 2f(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda'') + 2f(\lambda''), \tag{3}$$

wo

$$\lambda'' = \lambda_2 + \lambda$$

wiedergegeben werden.

Die Gleichung (2) besagt, daß der zweite Prozeß (d. h. nach der Verformung $\lambda = +\lambda_1$ wird der Körper allmählich entspannt und dann bis $\lambda = -\lambda_2$ gedrückt) durch die Fortsetzung der Spannung $f(\lambda_1 + \lambda')$ und den Druck $2f(\lambda')$ in der entgegengesetzten Richtung dargestellt wird. Die Gleichung (3) lautet ähnlich.

In unserem Falle wird der erste Teil der Kurve am besten angenähert durch

$$\omega = f(\lambda) = 3{,}93\left(1 - e^{-2.25\sqrt{\lambda}}\right);$$

außerdem haben wir

$$\lambda_1 = 2{,}3\,‰; \qquad \lambda_2 = 2{,}4\,‰.$$

Die gestrichelte Kurve in Fig. 1 ist in dieser Weise berechnet worden und ihr Verlauf stimmt mit der Erfahrung (der ausgezogenen Kurve) gut überein. Der Bauschingereffekt kann auf diese Weise erklärt werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. K. Honda für die Anregung zu dieser Abhandlung und auch für die dauernde Leitung meinen besten Dank aussprechen.

Zur Frage nach einer oberen Grenze für die Energiedichte.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. September 1928.)

Es wird die Annahme betrachtet, daß die Energiedichte dieselbe obere Grenze wie die Dichte der Materie im Atomkern hat. Es werden einige theoretische und experimentelle Tatsachen vorgeführt, welche diese Annahme stützen. Außerdem werden hier, als Folgerung der Existenz einer oberen Grenze für die Energiedichte, die maximalen Werte für die Temperatur und die Frequenz einer Strahlung abgeleitet.

1. Wie bekannt, ist in den meisten erforschten physikalischen Erscheinungen das Prinzip der Superposition der Energie gültig. Als Folgerung dieses Prinzips kann die Addivität von Energiedichten betrachtet werden. Dabei kann die entstehende Dichte der Energie, wenigstens theoretisch, unbegrenzt wachsen. Es kann aber eine Reihe von Tatsachen vorgeführt werden, welche auf die Möglichkeit der Existenz einer oberen Grenze für die Energiedichte deuten. Diese Tatsachen zu betrachten, ist das Ziel dieser Mitteilung.

Würde man der Masse der schwersten* Atomkerne einen energetischen Ursprung zuschreiben, so würde man gemäß der Beziehung**

$$m = \frac{2e^2}{3rc^2},$$

wo m die Masse, e die Ladung des Atomkerns und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten, für den Halbmesser r einen solchen Ausdruck erhalten:

$$r = \frac{2e^2}{3mc^2}.$$

Da wir in erster Annäherung nur von Größenordnungen sprechen werden, und da bisweilen die Experimentalergebnisse eine größere Genauigkeit nicht erlauben, kann man an Stelle der Zahlen nur ihre Logarithmen betrachten. Dementsprechend erhält man für die schwersten Atomkerne***

$$\lg r = -14{,}2.$$

---

* Die größte mögliche Atomnummer wird gleich 92 angenommen in Übereinstimmung mit Erwin Meyer, ZS. f. Elektrochem. **33**, 189, 1927. Zwar gibt N. Siracusano [Lincei Rend. (6) **5**, 114, 1927] einen höheren möglichen Wert an, doch würde eine solche Änderung die vorgeführten Rechnungen nur wenig beeinflussen.

** Vgl. Hantaro Nagaoka, Proc. Imp. Acad. Tokyo **2**, 204, 1926.

*** Alle Werte sind in CGS-Einheiten gemessen.

Dagegen ist aus Versuchen bekannt*, daß r in Wirklichkeit größer ist. Man kann im Mittel annehmen, daß $\lg r_{\text{eff}}$ jedenfalls nicht kleiner als $-12{,}5$ ist. Bei dieser Grenze sind sehr bedeutende Abweichungen vom Coulombschen Gesetz zu beobachten, welche folgendermaßen gedeutet werden können. Man kann nämlich annehmen, daß die Energiedichte des elektrischen Feldes bei solchen Werten von r so groß wird, daß das Eindringen von Materie oder Energie in den Raum, welcher den Kern umgibt, nicht mehr möglich ist. Somit muß hier die Energiedichte ihren maximalen Wert erreichen, bis zu welchem das Prinzip der Superposition mehr oder weniger gültig sein kann. Die Energiedichte ϱ eines elektrostatischen Feldes kann gemäß der Formel von Einstein:

$$U = m c^2,$$

(wo U die Energie bedeutet) folgendermaßen in g/cm^3 ausgedrückt werden:

$$\varrho = \frac{e^2}{8\pi r_{\text{eff}}^4 c^2}.$$

In unserem Falle ergibt sich (wenn $\lg r_{\text{eff}} = -13$ ist)

$$\lg \varrho = 12{,}7.$$

Diese Zahl stimmt mit der maximalen Dichte der Materie in den Atomkernen, welche gleich $10^{13\pm1}$** ist, gut überein, was bei der energetischen Auffassung von Materie auch zu erwarten wäre.

2. Nimmt man an, daß der maximale Wert für die Energiedichte eine allgemeine Bedeutung hat und für alle Arten von Energie gültig ist, so kann man auch die obere Grenze für einige andere physikalische Größen feststellen. Betrachten wir zuerst die absolute Temperatur T. Wie bekannt, ist die mittlere Energie eines Moleküls näherungsweise

$$u = \frac{3}{2} K T,$$

wobei $K = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ ist.

Bei sehr hohen Temperaturen müssen die Moleküle in Atome zerfallen, und diese Atome müssen ihrerseits vollständig ionisiert sein. Einen solchen Zustand haben wir wahrscheinlich im Innern der Sterne, wo die Temperatur genügend groß ist***. Somit müssen bei hohen Temperaturen Atomkerne und Elektronen als selbständige Einheiten auftreten. Da die Elektronen und Atomkerne von derselben Größenordnung sind, kann man

---

* E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. London **39**, 359, 1927. Es stimmen einige theoretische Auffassungen aber nicht überein, vgl. W. Nichols, Phys. Rev. (2) **29**, 612, 1927.

** Vgl. z. B. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **49**, 587, 1928.

*** A. S. Eddington, Der innere Aufbau der Sterne. 1928.

für das Volumen, in welchem die Masse bzw. die Energie der diskreten Teilchen konzentriert ist, die Zahl

$$Q = 10^{-37}$$

als einen annähernden Mittelwert annehmen.

Die Energie u jedes Teilchens kann im allgemeinen nach unserer Annahme den Maximalwert

$$u_{\max} = Q \varrho c^2$$

nicht übersteigen*. Man erhält somit für die maximale Temperatur

$$T_{\max} = \frac{2 Q \varrho c^2}{3 K}.$$

In solcher Weise erhält man, daß

$$\lg T_{\max} = 12{,}6 \pm 1$$

ist.

3. Der Wert von $\lg T_{\max}$ kann auch in einer ganz anderen Weise ermittelt werden. In dem eben betrachteten Falle haben wir eine obere Grenze für die Energiedichte in jedem einzelnen Teilchen festgesetzt. Man kann dagegen eine obere Grenze für die Energiedichte im Raume, welcher die Teilchen umgibt, annehmen und auch aus dieser Bedingung $T_{\max}$ ermitteln. Nach dem Gesetz von Stefan-Boltzmann ergibt sich für die Dichte der Hohlraumstrahlung die Formel:

$$\varrho = \frac{\alpha T_{\max}^4}{c^2}$$

oder

$$T_{\max} = + \sqrt[4]{\frac{\varrho c^2}{\alpha}},$$

wo

$$\alpha = 7{,}18 \cdot 10^{-16}.$$

Man erhält daraus

$$\lg T_{\max} = 12{,}4 \pm 0{,}3.$$

Wie ersichtlich ist, stimmen die beiden Werte innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Somit kann man den Schluß ziehen, daß bei einer Temperatur von etwa $3 \cdot 10^{12}$ Grad die Energiedichte in den Teilchen und in dem sie umgebenden Raume gleich wird. Würde man die Teilchen als Energieverdichtungen ansehen, so müßten solche Teilchen bei dieser Temperatur in dem umgebenden Raume sozusagen „aufgelöst" werden**. Hier haben wir also einen Grund, unsere Annahme bezüglich der oberen Temperaturgrenze als ganz richtig anzusehen. Bei der Temperatur, welche

* In erster Annäherung kann auf die Energie des Teilchens im Ruhezustand verzichtet werden.

** Eine ähnliche Temperatur könnte die Radioaktivität beeinflussen.

der maximalen Energiedichte entspricht, hört die Existenz der diskreten Materieteilchen auf, und man kann also von keiner höheren Temperatur sprechen*.

4. Die Existenz einer oberen Grenze für die Energiedichte bedingt auch eine obere Grenze für die Frequenz ν der Strahlung**. Hier können auch sehr verschiedene Methoden verwendet werden, um u_{max} zu ermitteln. So z. B. kann man sich die Verwandlung der kinetischen Energie eines Teilchens u_{max} in ein Strahlungsquant denken. Dabei bekommt man

$$u_{max} = h\,\nu_{max} = Q\,\varrho\,c^2,$$

wo $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ ist.

Daraus ergibt sich

$$\lg \nu_1 = 23{,}2 \pm 1.$$

Man kann auch nach dem Gesetz von Wien:

$$\frac{c\,T_{max}}{\nu} = 0{,}29,$$

die Frequenz ν mit der maximalen Energie bestimmen. Wenn man für $\lg T_{max}$ den Wert $12{,}5 \pm 0{,}3$ annimmt, so ergibt sich

$$\lg \nu = 23{,}5 \pm 0{,}3.$$

Damit größere Abweichungen vom Wienschen Gesetz nicht stattfinden, müssen hier noch Frequenzen existieren, welche etwa 2,5 mal größer als ν sind. Deshalb erhält man annäherungsweise, daß

$$\lg \nu_2 = 23{,}9 \pm 0{,}3$$

sein muß, was mit $\lg \nu_1$ innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Natürlich darf der Wert von ν_{max} nur als eine gröbere Annäherung betrachtet werden, da die Gültigkeit der Strahlungsgesetze bei so hohen Temperaturen in gewissem Maße bezweifelt werden kann.

Außerdem kann man noch folgende Überlegungen machen. Eine größere Zahl von Forschern*** hat verschiedene Modelle des Lichtquants konstruiert, und obwohl wir in dieser Hinsicht auch bis heute nichts ganz Bestimmtes sagen können, ist es doch möglich, näherungsweise dem Raume,

---

* Einige andere Eigenschaften sehr hoher Temperaturen behandelt Otto Stern, ZS. f. Elektrochem. **31**, 448, 1925. Vgl. auch R. C. Tolman, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 670, 1926.

** A. S. Eve, Phys. Rev. (2) **27**, 517, 1926.

*** Siehe z. B. die letzten Arbeiten: N. P. Kasterin, Phil. Mag. (7) **2**, 1208, 1926, und E. O. Lawrence und J. W. Beams, Phys. Rev. (2) **29**, 361, 1927, wo weitere Literatur angegeben ist.

welchen die Energie eines Quants einnehmen muß, eine Größenordnung nicht kleiner als $\frac{4}{3}\pi\lambda^3$ zuzuschreiben. Nach Gosh* erhält man nämlich:

$$\varrho = \frac{3h\nu}{4\pi\lambda^3 c^2}$$

oder

$$\varrho = \frac{3h\nu^4}{4\pi c^5}.$$

Dementsprechend ist

$$\nu = +\sqrt[4]{\frac{4\pi c^5 \varrho}{3h}}.$$

Daraus folgt

$$\lg \nu_3 = 23{,}1 \pm 0{,}3;$$

also wieder ein Wert, welcher mit den früher berechneten Werten in genügender Übereinstimmung ist.

Es ist auch möglich, die Energiedichte im Lichtquant nach Eckersley** zu berechnen. In diesem Falle ist

$$\varrho = \frac{\pi h \nu^3 m}{c^2 e^2}.$$

Daraus ergibt sich für die maximale Frequenz:

$$\lg \nu_4 = 22{,}4 \pm 0{,}3.$$

Wie E. Marx*** angibt, ist die Energiedichte in dem Raume, welcher ein strahlendes Elektron umgibt, gleich

$$\varrho = \frac{h\nu \cdot 4\pi^2 e^2}{9 m c^2 \lambda^4}.$$

Daraus erhält man

$$\lg \nu_5 = 22{,}8 \pm 0{,}2.$$

Schließlich kann man die maximale Frequenz noch folgendermaßen bestimmen. Nimmt man mit Lévi**** an, daß das Zeitatom, Chronon genannt, gleich

$$\Theta = 4{,}5 \cdot 10^{-24}$$

ist, so ergibt sich für den maximalen Wert von ν die Beziehung

$$\nu_6 = \frac{1}{\Theta}.$$

Also ist

$$\lg \nu_6 = 23{,}4.$$

---

* J. C. Gosh, Naturwissensch. **15**, 445, 1927.
** T. L. Eckersley, Phil. Mag. **2**, 267, 1926.
*** Erich Marx, ZS. f. Phys. **27**, 248, 1924.
**** Robert Lévi, C. R. **183**, 1026, 1926.

5. Es ist möglich, sich sehr verschiedene Prozesse theoretisch vorzustellen oder auch experimentell zu verwirklichen, welche die verschiedensten Frequenzen geben können. Es ist aber unmöglich, einen solchen Vorgang zu finden, bei welchem die Frequenz den oben angegebenen Maximalwert übersteigen könnte*. Die größten theoretisch denkbaren Frequenzen wären dabei etwa die folgenden:

a) Die Vereinigung einzelner Protonen zu den größten uns bekannten Atomkernen. Dabei wird angenommen, daß jedes Proton 0,008 seiner

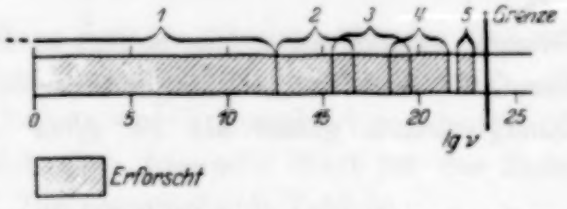


Fig. 1. 1. Elektrische Schwingungen. 2. Ultrarot, sichtbar, ultraviolett. 3. Röntgenstrahlen. 4. γ-Strahlen. 5. Durchdringende Höhenstrahlung.

Masse in Energie verwandelt, und daß die ganze Energie in Gestalt eines Quants emittiert wird**. Dann bekommt man

$$\lg \nu_a = 23{,}8.$$

b) Die gemeinsame Vernichtung eines Protons und eines Elektrons. In diesem Falle ist***

$$\lg \nu_b = 23{,}4.$$

Man sieht aus diesen Zahlen, daß hier die Grenze noch nicht überschritten ist. Stellt man alle erhaltenen Maximalwerte für die Frequenz zusammen, so erhält man folgendes:

$$\lg \nu_1 = 23{,}2,$$
$$\lg \nu_2 = 23{,}9,$$
$$\lg \nu_3 = 23{,}1,$$
$$\lg \nu_4 = 22{,}4,$$
$$\lg \nu_5 = 22{,}8,$$
$$\lg \nu_a = 23{,}8,$$
$$\lg \nu_b = 23{,}4.$$

Diese Werte kann man mit dem Maximalwert von ν, welcher von Millikan und Cameron**** in der durchdringenden Strahlung gemessen

* Vgl. A. S. Eve, Phys. Rev. (2) **27**, 517, 1926.

** Solche Prozesse sind in der kosmischen Nebelmaterie möglich. Vgl. R. A. Millikan und G. H. Cameron, Science **67**, 401, 1928.

*** Vgl. A. S. Eddington, Nature **117**, 26, 1926; J. H. Jeans, ebenda **116**, 861, 1925.

**** R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 921, 1928.

wurde, zusammenstellen. Der Logarithmus des maximalen gemessenen Wertes ist 22,6, also nicht sehr weit von der Grenze entfernt. In Fig. 1 ist eine Skale der Frequenzen verschiedener Strahlungsarten gegeben. Man sieht, daß schon jetzt nahezu alle möglichen Frequenzen untersucht worden sind. Es sind nur kleine Lücken in der Nähe des Maximalwertes zu beobachten. Die Existenz gewisser Lücken wäre auch zu erwarten, insofern man die Atomstruktur der Zeit annimmt, wie es Lévi* und Latzin** gezeigt haben, und was aus einigen Arbeiten von J. J. Thomson*** folgt.

Alles hier Gesagte erlaubt somit den Schluß zu ziehen, daß, wenn auch keine bestimmte Grenze für die Energiedichte existiert, doch das Auftreten von Energiedichten größer als 10^{13} g/cm^3 äußerst unwahrscheinlich ist.

Moskau, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, August 1928.

---

* Robert Lévi, l. c.
** H. Latzin, Naturwissensch. **15**, 161, 1927.
*** J. J. Thomson, Proc. Edinburgh **46**, 90, 1925/26.

Zur Frage nach der Struktur der Zeit.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. September 1928.)

In folgender Mitteilung wird die Möglichkeit der Existenz eines Zeitatoms von der Größenordnung von $4{,}5 \cdot 10^{-24}$ sec diskutiert. Es wird auf eine experimentelle Methode hingewiesen, diesen Wert durch Vergleich mit der Periode kürzester Schwingungen der durchdringenden Strahlung zu prüfen.

Die Vorstellung von der Atomstruktur der Zeit wurde mehrmals in ganz verschiedenem Zusammenhang ausgesprochen*. Besonders klar ist diese Idee von Robert Lévi formuliert worden**. Aus seinen Rechnungen ergibt sich auch folgender Wert für das Zeitatom, welches er Chronon nennt. Die entsprechende Zahl ist:

$$\Theta = 4{,}5 \cdot 10^{-24} \text{ sec.}$$

Andererseits habe ich in der Arbeit „Zur Frage nach einer oberen Grenze für die Energiedichte“*** gezeigt, daß in den verschiedensten Fällen die Frequenz einen gewissen Wert nicht übersteigen kann. Als ein Mittelwert ergibt sich daraus die kürzeste Periode einer elektrischen Schwingung:

$$\Theta = 4{,}3 \cdot 10^{-24} \text{ sec,}$$

was in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte ist, insbesondere wenn man die annähernde Rechnung in Betracht zieht.

Die Existenz des Chronons kann auch in folgender Weise geprüft werden. Nimmt man eine Atomstruktur der Zeit an, so erhält man für die Dauer einer beliebigen Erscheinung, z. B. der Periode einer elektrischen Schwingung den Betrag:

$$t = n\Theta,$$

wo n eine ganze Zahl ist.

Daraus ergibt sich für die Wellenlänge (im Vakuum) der elektrischen Strahlung der Ausdruck

$$\lambda = cn\Theta,$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

---

* Vgl. z. B. J. J. Thomson, Proc. Edinburgh **46**, 90, 1925/26, und H. Latzin, Naturw. **15**, 161, 1927.

** Robert Lévi, C. R. **183**, 1026, 1926.

*** G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **51**, 730, 1928. Zur Mittelwertbildung sind die Werte von $\nu_1\ \nu_2\ \nu_3\ \nu_a\ \nu_b$ genommen.

Aus dieser Beziehung folgt, daß die Wellenlänge sich nicht kontinuierlich ändern kann, sondern daß alle Spektren aus einzelnen Linien bestehen müssen, wobei immer die Wellenlängendifferenz zweier benachbarter Linien

$$\Delta\lambda = c\Theta$$

sein muß. Es können selbstverständlich auch Wellenlängendifferenzen gleich $2c\Theta$, $3c\Theta$ usw. sein.

Von den oben vorgeführten Zahlen ausgehend, erhält man für $\Delta\lambda$ den Wert:

$$1{,}35 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} = 0{,}000\,013\,5\ \text{Å.-E.}$$

Eine entsprechende Hyperfeinstruktur im sichtbaren Spektrum, im Röntgenspektrum sowie auch im Spektrum der γ-Strahlung wäre äußerst schwer zu entdecken, da hier die Wellenlängen zu groß sind. Deshalb ist man veranlaßt, sich der Höhenstrahlung zuzuwenden, deren härteste Bestandteile eine Wellenlänge von der Größenordnung $c\Theta$ haben.

λ	$cn\Theta$	n	$\frac{\lambda - cn\Theta}{c\Theta}$
0,000 08 Å.-E.	0,000 081 Å.-E.	6	— 0,07
0,000 38	0,000 378	28	+ 0,15
0,000 634	0,000 635	47	— 0,07

Es ist also hier möglich, die Werte von λ mit $cn\Theta$ auch bei gröberer Messung zu vergleichen. Die vorstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der kürzesten bis jetzt gemessenen Wellenlängen der Höhenstrahlung* mit den theoretischen Werten von $cn\Theta$.

Diese Zusammenstellung ist durch die Fig. 1 veranschaulicht. In dieser Figur ist die Grenze der möglichen Spektra dargestellt. Die Werte von λ sind im logarithmischen Maßstab aufgetragen, was in unserem Falle am bequemsten erscheint, da dieselben relativen Fehler hier immer gleich groß abgebildet werden. Aus der Fig. 1 ist ersichtlich, daß nur wenige der möglichen Linien in Wirklichkeit beobachtet wurden. Dabei scheint aber die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen ausgezeichnet zu sein.

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851, 1926; **31**, 91, 1928. Hier sind nur diejenigen Zahlen aufgeführt, welche die Verfasser selbst angeben. Aus den in den betreffenden Arbeiten veröffentlichten Werten der Absorptionskoeffizienten könnte man noch einige andere λ bestimmen, doch wäre die Genauigkeit dieser Zahlen sehr klein.

Es muß leider betont werden, daß eine so gute Übereinstimmung möglicherweise auch dem Zufall zu verdanken ist, da einerseits Wellenlängenmessungen in dem betreffenden Gebiete, und andererseits die theo-

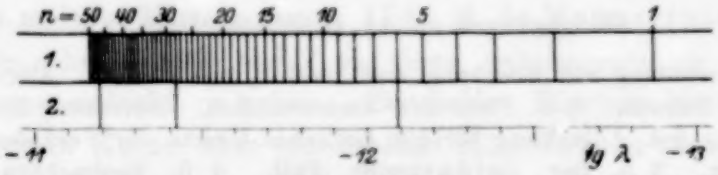


Fig. 1. 1. Theoretisch mögliche Wellenlängen. 2. Von Millikan und Cameron in der durchdringenden Höhenstrahlung gemessene Wellenlängen.

retische Bestimmung des Wertes von Θ zurzeit noch nicht genügend genau sein können.

Allerdings ist aus dem Gesagten klar, welche Wichtigkeit genaue Messungen der kürzesten Wellenlängen für die Entscheidung einer der interessantesten Fragen der Physik haben könnten.

Moskau, Physikalisches Institut d. Techn. Hochschule, August 1928.

Zur Lichtablenkung in der Nähe der Sonne.

Von **G. von Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 11. September 1928.)

§ 1. Gegenüberstellung von Brechung und Punktdynamik. § 2. Allgemeines über hyperbolische Bahnen. § 3. Formeller Zusammenhang zwischen Brechung und Punktdynamik. § 4. Ablenkung für ein einfaches Gesetz der Veränderlichkeit des Brechungsindex. § 5. Der Soldnersche Fall. § 6. Beobachtungsergebnisse. § 7. Diese entsprechen der Einsteinschen Theorie nicht. § 8 und 9. Ein erweitertes Gesetz für den Brechungsindex.

§ 1. Im Anschluß an J. v. Soldner* habe auch ich früher** einmal die Möglichkeit erörtert, das Licht sei der Gravitation unterworfen. Indessen erscheint mir heute diese Annahme aus logischen Gründen wenig befriedigend. Denn die Bewegung eines Massenpunktes im Schwerefeld ist physikalisch ein ganz anderer Vorgang als die „Bewegung eines Lichtstrahls" — eines herausgegriffenen Teiles einer Kugelwelle. Wobei es eigentlich nicht auf die Verschiebung eines Punktes ankommt, sondern auf die Deformation einer Wellenfläche. Noch weniger leuchtet es logisch ein, wenn die Allg. Rel.-Th.*** „eine und dieselbe quadratische Differentialform ds sowohl für die Bewegung materieller Punkte wie auch für das Verhalten der Lichtstrahlen als Grundform" benutzt. Jedenfalls kann es sich nur um eine formal rechnerische Übereinstimmung handeln, aber niemals um einen physikalischen Kausalzusammenhang.

Natürlicher ist es, für die erst seit dem Auftreten der Allg. Rel.-Th. aktuell gewordene Lichtablenkung in der Nähe des Sonnenrandes Brechungsvorgänge**** verantwortlich zu machen. Auch die Relativisten haben sich eine Brücke zur Brechungshypothese gebaut, indem z. B. H. Weyl† schreibt: „Das Gravitationsfeld wirkt genau so auf die Lichtstrahlen wie ein die Sonne umgebendes brechendes Medium, dessen Brechungsgesetz mit hinreichender Annäherung $n = 1 + \frac{2m}{r}$ ist." Bekanntlich hält der

---

* Bode, Astron. Jahrb. für 1804, S. 161; vgl. P. Lenard, Äther und Uräther, 2. Aufl., S. 43 und S. Mohorovičić in Gehreckes Handb. d. physik. Optik II, S. 997, 1928.

** ZS. f. Phys. **25**, 242 ff., 1924.

*** T. Levi (A. Duschek), Der absolute Differentialkalkül, 1928, S. 219.

**** Wie auch von mir ZS. f. Phys. **25**, 245, 1924 erwogen wurde.

† Raum-Zeit-Materie, 5. Aufl. 1923, S. 258, vgl. S. 255; r ist die Entfernung vom Sonnenmittelpunkt, m der sogenannte „Gravitationsradius", der, obwohl er eine „Länge" ist, eine „Masse" zu vertreten hat. $m = 1{,}47$ km.

Relativist die Brechungshypothese nur für ein Bild, dagegen seine Raumzeitwelt für die Wirklichkeit schlechthin*.

Daß zwischen der Punktdynamik im Newtonschen Gravitationsfelde und der Optik brechender Medien eine auffällige formelle Analogie besteht, hat meines Wissens zuerst 1745 M. de Maupertuis** bemerkt. Stellenweise scheint man sogar an einen geheimnisvollen ursächlichen Zusammenhang gedacht zu haben. Zur vollen Klarheit bitte ich auf bekannte Dinge in Kürze, aber erschöpfend hinweisen zu dürfen.

§ 2. Für den einer Zentralkraft $= -\frac{f \cdot M}{r^2}$ (f Gravitationskonstante, M Masse des Zentralkörpers***) unterworfenen, d. h. von ihr angezogenen materiellen Punkt gilt, wie bekannt, das Energieintegral:

$$v^2 = \frac{dr^2}{dt^2} + r^2 \frac{dw^2}{dt^2} = 2\frac{f \cdot M}{r} + A, \tag{1}$$

r und w Polarkoordinaten, $x = r \cdot \cos w$, $y = r \cdot \sin w$, positive x-Achse nach dem Perihel gerichtet, A eine willkürliche, d. h. von den „Anfangsbedingungen" des Problems abhängende Integrationskonstante, die bekanntlich für die Ellipse < 0, die Parabel $= 0$, die Hyperbel > 0 ist. Hier handelt es sich wegen der sehr großen Lichtgeschwindigkeit nur um Hyperbeln.

Für jede Zentralbewegung gilt das Flächenintegral

$$r^2 \frac{dw}{dt} = h, \tag{2}$$

worin h eine weitere Konstante ist. Aus den beiden Integralen folgt bekanntlich die Kurvengleichung:

$$\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)^2}{dw^2} = \frac{A}{h^2} + \frac{2f \cdot M}{h^2} \cdot \frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}, \tag{3}$$

woraus auf hinlänglich bekanntem Wege erhalten wird:

$$1 \pm \sqrt{1 + \frac{A h^2}{f^2 M^2}} \cdot \cos w = \frac{h^2}{f M} \cdot \frac{1}{r}. \tag{4}$$

---

* Auch T. Levi (A. Duschek), a. a. O., S. 273, spricht von der Brechungshypothese nur wie von einem „Als ob".

** Vgl. z. B. Enc. Math. Wiss. IV, 1, S. 490ff. Eine strenge Übereinstimmung ist aber schon deshalb nicht zu erwarten, weil die Punktdynamik niemals imstande wäre, die Dispersion wiederzugeben.

*** Damit ist von vornherein keineswegs gesagt, weder daß f identisch mit der Gravitationskonstante, noch daß M die Sonnenmasse sein müßte. Das negative Vorzeichen bedeutet eben die Anziehung; positives Zeichen wäre Abstoßung.

Der Ausdruck h^2/fM ist der natürlich stets als positiv zu betrachtende Parameter p der Hyperbel. Die Wurzel links, auf deren doppeltes Vorzeichen in diesem Zusammenhang hingewiesen werden muß, bedeutet die Exzentrizität e der Hyperbel, die bekanntlich $e > 1$ ist. Das obere Vorzeichen gilt für positives f, d. h. für die Zentralkraft $= -\frac{fM}{r^2}$, d. h. den Fall der Anziehung. Aus (4) folgt die bekannte Polargleichung für $f > 0$:

$$r = \frac{p}{e \cdot \cos w + 1}. \tag{5}$$

Sie stellt den gegen den Zentralkörper konkaven Zweig* der Hyperbel dar.

Für $f < 0$, d. h. die Kraft $+\frac{fM}{r}$ (abstoßende Kraft) gilt, weil p positiv bleiben muß, in (4) das untere Zeichen, und man erhält für den gegen den Zentralkörper konvexen Zweig der Hyperbel

$$r = \frac{p}{e \cdot \cos w - 1}. \tag{6}$$

In beiden Fällen ist indessen

$$e = + \sqrt{1 + \frac{Ap}{fM}}, \tag{7}$$

wobei $\frac{Ap}{fM} = e^2 - 1$ natürlich stets positiv ist. Die in der x-Achse liegende große Halbachse a der Hyperbel ist durch $a = \frac{p}{e^2 - 1}$ gegeben, die Periheldistanz q durch

$$q = \frac{p}{e \pm 1}; \tag{8}$$

oberes Zeichen für den dem Zentralkörper zugewendeten, unteres für den abgewendeten Hyperbelzweig. Für ein sehr großes e wird in beiden Fällen

$$p \simeq q \cdot e. \tag{8 a}$$

§ 3. Für die Brechung gehe ich von der im Prinzip wohl allgemein anerkannten Voraussetzung** aus, die Lichtgeschwindigkeit c_n in einem Medium sei gleich c/n, wo n der Brechungsindex des Mediums, c die Lichtgeschwindigkeit im „freien" (d. h. völlig homogenen und

---

* Wie z. B. bei den hyperbolischen Kometen im Sonnensystem.

** Das heißt die Undulationstheorie (vgl. z. B. Enc. Math. Wiss. IV, 1, S. 492). Die Emissionshypothese würde verlangen, daß der Brechungsindex direkt proportional der Luftgeschwindigkeit wäre. Letzterer Ansatz findet sich indessen auch noch in der neueren Literatur: vgl. H. Weyl, a. a. O., S. 259, Formel (51).

materiefreien) Äther* ist. Die Analogie der Brechung mit dem Gravitationsgesetz ist offensichtlich nur dann denkbar, wenn angenommen wird, daß das betreffende Medium zwar inhomogen, aber isotrop in bezug auf einen Zentralkörper, mit anderen Worten, daß es kugelförmig** um ihn als Mittelpunkt geschichtet sei. Für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_n des Lichtstrahls (des Lichtquants oder des Wellenpakets, wie man es ausdrücken will) mußte somit die Beziehung gelten***:

$$c_n^2 = \frac{c^2}{n^2}, \tag{9}$$

wobei n eine unbekannte Funktion von r ist, von der man vorläufig nur weiß, daß $\lim_{r \to \infty} n$ streng $= 1$ sein muß. Man muß es mit Probeansätzen versuchen. Da auch die Lichtbewegung (wegen der Annahme über die Art der Schichtung) offenbar eine Zentralbewegung sein muß, gilt auch für sie der Flächensatz (2). Es sei

$$\text{Fall } \alpha\text{:} \quad \frac{1}{n^2} = 1 - \frac{\alpha}{r}, \quad \text{also} \quad n = 1 + \frac{1}{2}\frac{\alpha}{r} + \cdots,$$

$$\text{Fall } \beta\text{:} \quad \frac{1}{n^2} = 1 + \frac{\beta}{r}, \quad \text{also} \quad n = 1 - \frac{1}{2}\frac{\beta}{r} + \cdots$$

In beiden Fällen sollen α und β kleine**** positive Größen sein. Im Fall α ist das Gefälle des Brechungsindex

$$\frac{\partial n}{\partial r} = -\frac{1}{2}\frac{\alpha}{r^2},$$

Würde man dieses Gefälle mit der ebenso gebauten† Zentralkraft $-\frac{fM}{r^2}$, d. h. α mit $2fM$ identifizieren, so wäre nach dem Gravitationsgesetz, d. h. nach (1)

$$v^2 = +\frac{2fM}{r} + A, \tag{10}$$

* Die Relativitätstheorie hilft sich bekanntlich mit der „nichteuklidischen Metrik" des Raumes, die in der Nähe von Massen vorhanden sein soll. Bewegen sich die Massen nach einem anderen Ort, so stellt sich am früheren die euklidische Metrik automatisch wieder her.

** Im Falle der Sonne ist eine Schichtung nach Rotationsellipsoiden wahrscheinlicher. Eine bestimmte Grenze nach außen braucht das Medium nicht zu haben.

*** Mir ist wohl bekannt, daß die Relativitätstheorie kurzer Hand behauptet (vgl. Enc. Math. Wiss. VI, 2 B., S. 230), aber ohne es zu beweisen, die „Newtonsche Mechanik gelte nur für Geschwindigkeiten, die sehr klein gegen c sind". Begründeter wäre statt dessen der Einwand: die Wellenbewegung des Lichtes ist etwas ganz anderes als die Translation eines Punktes.

**** Es wird sich zeigen, daß ihr Quadrat unbedingt vernachlässigt werden darf.

† Darauf und nur darauf beruht die Analogie zwischen Optik und Dynamik.

aber nach (9) wäre

$$c_n^2 = -\frac{\alpha c^2}{r} + c^2, \tag{11}$$

woraus folgen müßte, daß für die Bahnkurve nicht die Polargleichung (5), sondern (6) gilt. Daher muß entweder das negative Gefälle $-\frac{\partial n}{\partial r}$ mit der Zentralkraft identifiziert oder aber angenommen werden, es entspräche zwar das Gefälle $+\frac{\partial n}{\partial r}$ der Zentralkraft, aber die Bewegung des Lichtquants vollziehe sich nicht auf dem der Gravitation entsprechenden Hyperbelzweig, sondern auf dem entgegengesetzten. Wie man sich entscheiden will: für den Fall α muß die Lichtgeschwindigkeit nahe am Zentralkörper kleiner sein, als in weiter Entfernung von ihm. Im Falle β aber größer, weil nach (9)

$$c_n^2 = +\frac{\beta c^2}{r} + c^2 \tag{12}$$

sein müßte. Wäre das Gefälle des Brechungsindex gleich der Zentralkraft, so wäre

$$v^2 = -\frac{2fM}{r} + A. \tag{13}$$

Man wäre zu genau demselben Ausweg gezwungen wie vorhin. Da (13) eine Bewegung auf dem gegen den Zentralkörper konvexen Hyperbelzweig bedeutet, müßte für die Hypothese $+\frac{\partial n}{\partial r}$ = Zentralkraft die Zusatzannahme gemacht werden: Jedoch findet die Bewegung auf dem entgegengesetzten Hyperbelzweig statt, d. h. diesmal auf dem gegen den Zentralkörper konkaven Zweig.

Ohne weiteres sieht man, daß dagegen für die Emissionshypothese, d. h. für $c_n = c \cdot n$, das Gefälle $\partial n/\partial r$ ohne Zusatzannahme mit der Zentralkraft identifiziert werden kann oder vielmehr muß*. Bis zu einem gewissen Grade hätte man also je nach Hypothese die Wahl zwischen den beiden Hyperbelzweigen.

---

* Die Methode von R. Straubel in dem Referat über die Dioptrik in Medien mit kontinuierlich veränderlichem Brechungsindex in E. Gehreckes Handbuch der physik. Optik **1**, 234ff., 1927 führt — wenn als Lichtbahn statt der dortigen Ellipse selbstverständlich eine Hyperbel angenommen wird — dazu, daß die Lichtgeschwindigkeit c_n proportional (nicht umgekehrt proportional) dem Brechungsindex angenommen werden muß.

Aus dem Vorzeichen der Lichtablenkung* (nach der Sonne hin oder von ihr weg) ist also nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden, ob die Lichtgeschwindigkeit in der Nachbarschaft der Sonne $> c$ oder $< c$ ist. Dazu kommt noch, daß sich die Werte der Exzentrizität e der in Betracht kommenden Hyperbeln für das vorliegende Problem als außerordentlich groß ergeben werden. Die Halbachsen a werden sehr klein, d. h. die beiden Hyperbelzweige rücken mit ihren Scheiteln im Sonnensystem (mit seinen Millionen von Kilometern) auf ganz wenige Kilometer zusammen.

Nebenbei darf bemerkt werden: $+\frac{\beta}{r}$ entspricht einerseits dem Fresnelschen Mitführungskoeffizienten $1-\frac{1}{n^2}$ (ohne die Lorentzsche Ergänzung), andererseits (formell) dem Newtonschen Potential.

§ 4. Ich verfolge den Fall β weiter. Der Vergleich von (12) mit (13) ergibt, weil die „Zusatzannahme" das Zeichen von $2fM/r$ in (13) umkehrt (Bewegung auf dem gegen das Zentrum konkaven Hyperbelzweig),

$$A = c^2, \quad 2fM = \beta c^2 \tag{14}$$

und mit Hilfe von (4), (7), (8):

$$e^2 - 1 = \frac{Ap}{fM} = \frac{Ah^2}{f^2 m^2},$$

$$\frac{1}{2}\beta = \frac{p}{e^2-1} = a \ (= \text{Halbachse}), \tag{15}$$

und weil $p = q(e+1)$,

$$\beta = \frac{2q}{e-1} \simeq \frac{q}{e}. \tag{16}$$

Bei vorgegebenem β, das eine Konstante des Problems ist, gehört zu jedem Parameter q (dies Wort im Sinne der Analysis, nicht der Kegelschnittgeometrie gebraucht) eine bestimmte Exzentrizität e. Aber alle Hyperbeln der Schar mit dem Parameter q müssen offenbar durch die Erde gehen, denn nur dann „sind" sie Lichtstrahlen, die den Beobachter treffen. Nun ist die „Periheldistanz" des Lichtstrahls, die für beide Zweige fast genau von derselben Größe ist (e hat Werte von 1000 und mehr) in bezug auf die Sonne gleich $q = R \operatorname{tg} D$, worin D der von der Erde gesehene (Radiusvektor der Bahn $= R \simeq 1$), nicht mit Lichtablenkung behaftete Winkelabstand des betreffenden Fixsterns von der Sonne ist.

---

* Nach T. Levi (A. Duschek), a. a. O., S. 265, Fig. 6, kann es sich für die Einsteinsche Lichtablenkung nur um den gegen die Sonne konkaven Hyperbelzweig handeln, der die Sternabstände scheinbar vergrößert.

Ein aus dem „Unendlichen“ von jenseits der Sonne kommender Lichtstrahl wird bis zur Sonne, d. h. bis zum Perihel $= q$ (wo $w = 0$ ist) um den sehr kleinen Winkel abgelenkt, den die Bahntangente im Punkte $r \to \infty$ mit der y-Achse bildet. Ferner vom Perihel bis zum Beobachter auf der Erde (wo $r = R \simeq 1$) um den noch kleineren Winkel, den die Bahntangente im Punkte $r = 1$ mit der y-Achse bildet. Dieser Winkel ist allgemein gegeben durch

$$\frac{dx}{dy} = \frac{e \cdot \cos w \cdot dr - re \cdot \sin w \cdot dw}{e \cdot \sin w \cdot dr + re \cdot \cos w \cdot dw}.$$

Setzt man die Polargleichung der Hyperbel (5) bzw. (6) ein und beachtet daß im Falle (6) das Differential dx sein Vorzeichen umkehrt, so folgt

$$\frac{dx}{dy} = \pm \frac{\sqrt{e^2 - 1 \pm \frac{p}{r} - \frac{p}{r^2}}}{e^2 - 1 \pm \frac{p}{r}}. \tag{17}$$

Die unteren Zeichen gelten für (6), die oberen für (5).

Bildet man die Werte von (17) für $r \to \infty$ und $r = 1$ und addiert, so ergibt sich als Lichtablenkung infolge von Brechung

$$L = \pm \left(\frac{\sqrt{e^2 - 1 \pm 2p - p^2}}{e^2 - 1 \pm p} + \frac{\sqrt{e^2 - 1}}{e^2 - 1} \right), \tag{18}$$

wofür man in hinreichender Annäherung und mit (16) schreiben darf:

$$L = \pm \frac{2}{e} = \pm \frac{\beta}{q}. \tag{19}$$

Da L und $q = R \cdot \operatorname{tg} D$ der Beobachtung zugänglich sind, kann der Wert von β mit Hilfe von (19) ermittelt werden.

§ 5. Wäre nun das so erhaltene β, das nach (14) mit $2fM/c^2$ identifiziert wurde, so groß, daß dieses f tatsächlich die Gravitationskonstante und M die Sonnenmasse wäre, so würde die Bahn des Lichtquants (oder vielmehr die einer ganzen Folge von solchen Lichtquanten hintereinander, ähnlich wie die eines in einen Meteoritenschwarm aufgelösten Kometen) vollkommen identisch mit der Bahn, die unter Annahme derselben „Anfangsbedingungen“ ein materieller Punkt (von der Masse Null) um die Sonne beschreiben würde. In diesem Sonderfall kann man daher sagen: „Das Lichtquant unterliegt der Gravitation“ ohne damit eine physikalische Tatsache aussprechen zu wollen, als höchstens die, daß die entsprechende Schichtung des brechenden Mediums letzten Endes eine Wirkung der Gravitation wäre. Der zugehörige Brechungs-

index wäre dann $n = 1 - \frac{fM}{c^2 r}$, wobei fM den Wert der Gaußschen Konstante k^2 hätte, also, wenn $\varkappa$ die Aberrationskonstante $= \frac{k}{c}$ ist, durch $n = 1 - \frac{\varkappa^2}{r}$ gegeben wäre. Die Lichtablenkung L_0 wäre in diesem Sonderfall nach (19) und (14)

$$L_0 = 2\frac{fM}{c^2 \cdot q} = 2\frac{\varkappa^2}{q}. \tag{20}$$

Dies ist eben der Soldnersche Wert, der für q gleich dem Sonnenhalbmesser die Lichtablenkung $= 0{,}88''$ liefert. Wie die vorstehenden Ausführungen deutlich zeigen, ist es aber durchaus ungerechtfertigt*, diesen Soldnerschen Ansatz schlechthin als „klassische Theorie" zu bezeichnen und so, weil der Soldnersche Ansatz den Beobachtungen nicht zu genügen scheint, damit die gesamte klassische Mechanik als falsch hinzustellen. Es kann sich ja nur um eine formale mathematische Übereinstimmung** zwischen Optik und Dynamik handeln, niemals um eine quantitative. Ganz denselben Tatbestand enthält der altbekannte Umstand, daß das Fermatsche Prinzip

$$\delta \int_{P_0}^{P_1} \frac{ds}{u} = 0$$

mit dem Hamiltonschen Prinzip

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (T - V)\, dt = 0$$

übereinstimmt, wobei ds das Differential des vom Lichtquant zurückgelegten Weges, u die Lichtgeschwindigkeit als Funktion des Ortes, T die kinetische, V die potentielle Energie bedeutet.

§ 6. Den Soldnerschen Betrag (d. h. $0{,}83''$ statt $0{,}88''$) errechnete bekanntlich auch A. Einstein in seiner ersten Theorie***, als er nur die von ihm im Gravitationsfelde angenommene Veränderlichkeit der Lichtgeschwindigkeit in Rechnung gezogen hatte. Solches war im Gegensatz zu der früher postulierten absoluten Konstanz der Lichtgeschwindigkeit notwendig geworden, da in dem bekannten Linienelement

* Vgl. T. Levi (A. Duschek), a. a. O., S. 277.

** Nicht einmal dies scheint streng zuzutreffen.

*** Ann. d. Phys. **35**, 898, 1911; vgl. W. Pauli, Enc. Math. Wiss. V, 2, S. 703. In dem Referat von F. Kottler über Lichtablenkung, Enc. Math. Wiss. VI, 2 B, S. 229ff., ist diese erste Phase übergangen.

$ds^2 = \sum_{ik} g_{ik}\, dx_i\, dx_k$ der Koeffizient g_{44} von dx_4^2 („Zeitkoordinate") den Wert von $1 - \frac{2fM}{c^2 r}$ (fM für das Sonnensystem) zugeteilt * erhalten hatte.

Erst später erinnerte sich Herr Einstein**, daß seine Theorie überdies die euklidische Beschaffenheit des Raumes in Abrede*** gezogen hatte. Mit Hilfe dieser zweiten Annahme ergab sich dann die Einsteinsche Lichtablenkung $L_e = \frac{4fM}{c^2 q}$ (fM für Sonnensystem), d. h.

$$L_e = \frac{4\varkappa^2}{q} \quad (\varkappa \text{ Aberrationskonstante}), \tag{21}$$

also doppelt so viel als die Soldnersche, nämlich 1,75″ für den Sonnenrand. Auch die Einsteinsche Formel entspricht somit einer Hyperbelschar, nur einer mit anderen Konstanten.

Als Hauptstütze für die Allg. Rel.-Th. im allgemeinen pflegt in den Lehrbüchern dieser Hypothese, nachdem 1914 und 1918 die ad hoc angestellten Beobachtungen mißglückt waren, die Sonnenfinsternis vom 29. Mai 1919 angeführt zu werden. Die Beobachtungen in Sobral lieferten statt 1,75″: $1{,}98 \pm 0{,}12$″, die in Principe $1{,}61 \pm 0{,}30$″. Darin erblickt der Relativist eine „neue und glänzende Bestätigung" der Einsteinschen Hypothese. Über die weniger befriedigenden Ergebnisse der Finsternis vom 21. September 1922 wird meist mit wenigen Worten hinweggegangen****. Herr S. Mohorovičić weist† darauf hin, es sei ursprünglich behauptet worden, die Wallalexpedition habe die Allg. Rel.-Th. „haargenau" bewiesen. Später dagegen hätten W. W. Campbell und R. Trümpler am Rande der Sonne den Betrag 2,05″ gefunden: „... if the corrections are justified, our observations suggest the existence of an effect additional to that of Einstein's theory ..." Dieses Zusatzglied

---

* Inwiefern dies der eigentlichen Begründung entbehrt, habe ich ZS. f. Phys. **50**, 725 ff., 1928, näher ausgeführt.

** Berliner Berichte 1915, S. 831 und A. Einstein, Die Grundlage der Allg. Rel.-Th. 1916, S. 63; vgl. W. Pauli, a. a. O., S. 731, 732, 733.

*** Vgl. H. Weyl, a. a. O., S. 255, 258; Lichtgeschwindigkeit $\frac{1 - \frac{1}{2} m r}{1 + \frac{1}{2} m r}$, Raumverzerrung $\left(1 + \frac{1}{2}\frac{m}{r}\right)^2$.

**** Ebenso über die vom 10. Sept. 1923; vgl. Astrophys. Journ. **61**, 27, 1925.

† Vgl. Astr. Nachr. **222**, 74, 1924, wo weitere Literaturangaben. Es wurden übrigens nicht nur radiale Ablenkungen, sondern auch erhebliche seitliche Verschiebungen beobachtet. Ein hypothetisches Medium, in dem Störungen der Schichtung leicht möglich sind, könnte solche erklären. Die Metrik des Raumes wohl kaum.

würde 2 bis 3° vom Sonnenrande — was sehr auffällig ist — ein Maximum von 0,4″ erreichen, wäre aber am Sonnenrande selbst sehr klein.

§ 7. Die Ergebnisse der Beobachtungen in Sobral (Crommelin und Davidson) lassen aber noch andere Deutungen zu. Ich entnehme der Tabelle, wie sie Fr. Kottler a. a. O. gibt, die Werte der nach der Formel Einsteins (21) berechneten radialen Ablenkungen (Spalte 2) und die

Radiale Ablenkung.

1	2	3	4	5	6	7
Stern	L_e ber.	L beob.	D	$\log q$	β	β minus Einstein
66 Tauri	0,32″	0,20″	1°27′43″	8,4069	$2{,}475 \cdot 10^{-8}$	— 1,48
72 „	0,33	0,32	1 25 3	8,3935	3,839	— 0,12
ν „	0,40	0,56	1 10 10	8,3099	5,542	+ 1,58
Piazzi IV 61 . .	0,53	0,54	0 52 58	8,1877	4,034	+ 0,08
$\varkappa^1$ Tauri	0,75	0,84	0 37 26	8,0369	4,434	+ 0,48
Piazzi IV 82 . .	0,85	0,97	0 33 2	7,9826	4,519	+ 0,56
$\varkappa^2$ Tauri	0,88	1,02	0 31 54	7,9675	4,589	+ 0,63
Sonnenrand . . .	1,75	—	0 15 59	7,6676	—	—

tatsächlich beobachteten (Spalte 3). Die weiteren Spalten habe ich hinzugefügt. In Spalte 4 ist der Winkelabstand D der Sterne von der Sonne aus Spalte 2 rückwärts* errechnet. Dementsprechend steht $\log q$ in Spalte 5 und $\beta = qL$ nach (19) in Spalte 6. Wäre die Einsteinsche Formel richtig, so müßte in Spalte 6 überall $4\frac{fM}{c^2}$ (fM für Sonnensystem) $= 4\varkappa^2$, d. h. $3{,}959 \cdot 10^{-8}$ stehen. Zwar ist das Mittel der Zahlen der Spalte 6 gleich $3{,}982 \cdot 10^{-8}$, aber diese Zahlen zeigen (abgesehen von der sichtlich mißglückten Beobachtung von ν Tauri) einen sehr ausgesprochenen Gang (siehe Spalte 7). Daraus ist zu folgern:

1. Die Einsteinsche Lichtablenkungshypothese wird durch die Beobachtungen in Sobral keineswegs bestätigt, sondern sogar eher widerlegt. Überdies müßte wohl für den Sonnenrand nicht das Mittel genommen, sondern in der üblichen Weise extrapoliert, d. h. mindestens $\beta \cong 5 \cdot 10^{-8}$ gewählt werden, womit man am Sonnenrande auf 2,2″ käme, was indes zu den von der Relativitätstheorie wenig geschätzten Beobachtungen von 1922 besser passen würde.

2. Die obige Brechungshypothese reicht zur Darstellung der Beobachtungen nicht aus, d. h. das Gesetz $\frac{1}{n^2} = 1 + \frac{\beta}{r}$ bedarf noch eines oder mehrerer Zusatzglieder — solche von der Größenordnung β^2 reichen

* Daher mit mäßiger Genauigkeit.

aber entfernt nicht aus —, wodurch das Gefälle des Brechungsindex stärker würde.

Zu bemerken ist allerdings, daß die Genauigkeit der Beobachtungen (eine Bogensekunde gleich 0,017 mm auf den photographischen Platten) schwerlich ausreichen wird, um ein zuverlässiges Gesetz zu ermitteln. Inwieweit sonstige Ursachen* mitwirken können, soll hier nicht erörtert werden.

§ 8. Mit einer neuen Hypothese:

$$\frac{1}{n^2} = 1 + \frac{\beta}{r} + \frac{\gamma}{r^2}, \tag{22}$$

so daß statt (1)

$$c_n^2 = \frac{dr^2}{dt^2} + r^2\frac{dw^2}{dt^2} = c^2 + \frac{2fM}{r} + \frac{\gamma c^2}{r^2} \tag{23}$$

wäre, worin fM sich nicht auf die Gravitation im Sonnensystem bezieht, sondern $fM = \frac{1}{2}\beta c^2$ eine zu bestimmende Konstante des Brechungsproblems ist, erhält man ganz analog wie in § 2 als Polargleichung der durch die zweite Konstante γ modifizierten Hyperbel ($r^2\frac{dw}{dt} = h$ gilt auch hier)

$$r = \frac{p_1}{e_1\cos g w \mp 1} \tag{24}$$

(unteres Zeichen für den gegen die Sonne konvexen Kurvenzweig).
Hier ist

$$\left.\begin{aligned} g &= \sqrt{1-\gamma\frac{c^2}{h^2}} = \sqrt{1-\gamma\frac{c^2}{fMp_1}},\\ p_1 &= \frac{g^2h^2}{fM} = 2\frac{g^2h^2}{\beta c^2},\\ e_1 &= \sqrt{1+p_1\frac{c^2}{fM}} = \sqrt{1+\frac{2p_1}{\beta}}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Wenn γ von derselben Größenordnung wie β ist, was von vornherein plausibel, so ist g reell und um wenig <1; p_1 und e_1 sind vom rein hyperbolischen p und e nur wenig verschieden**. Für den Punkt mit den Polarkoordinaten r und w ist der Winkel τ zwischen der Kurventangente und dem Radiusvektor allgemein gegeben durch $\operatorname{tg}\tau = r\frac{dw}{dr}$. Dieser Winkel ist (da w vom Perihel aus gezählt wird) für $w = 0$

* F. Kottler hat sie a. a. O., S. 234, 235 zusammengestellt. Vgl. auch S. Mohorovičić in Gehrckes Handb. d. physik. Optik II, S. 99, 1928. Bemerkenswert ist, daß in der neueren relativistischen Literatur von der Lichtablenkung zu lesen ist: „sofern sie überhaupt vorhanden ist". (T. Levi, a. a. O., S. 277.)

** Der Index 1 wird im folgenden fortgelassen.

$\tau_0 = \frac{\pi}{2}$. Für $r \to \infty$ wird $\tau_\infty \to 0$. Die eingesetzte Kurvengleichung (24) ergibt

$$\operatorname{tg}\tau = \frac{e \cdot \cos g w}{g \cdot e \cdot \sin g w} = \frac{p}{g\sqrt{e^2-1)\,r^2 + 2pr - p^2}}. \tag{26}$$

Eine elementare geometrische Überlegung zeigt, daß der Winkel ψ zwischen der Kurventangente und der y-Achse, der für die Lichtablenkung maßgebend ist, dargestellt wird durch

$$\psi = \tau + w - \frac{\pi}{2}. \tag{27}$$

Für die in Betracht kommenden Kurvenpunkte haben sowohl τ als $\left(w - \frac{\pi}{2}\right)$ so kleine Werte, daß sin, tg und Bogen unbedenklich gegenseitig vertauscht werden dürfen. Für den Punkt $r = 1$ (Erde) ist also:

$$\cos g w_1 = \frac{1}{e}(p-1) = \sin\left(\frac{\pi}{2} - g w_1\right) = \frac{\pi}{2} - g w_1;$$

folglich ist

$$-w_1 = \frac{1}{ge}(p-1) - \frac{\pi}{2g} \text{ und } \frac{\pi}{2} - w_1 = \frac{1}{ge}(p-1) + \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{1}{g}\right),$$

daher

$$\psi_1 = \tau_1 + w_1 - \frac{\pi}{2}$$

$$= \frac{p}{g\sqrt{e^2-(p-1)^2}} - \frac{1}{ge}(p-1) + \frac{\pi}{2}\left(\frac{1}{g} - 1\right). \tag{28}$$

Dies ist der Teil der Ablenkung, der zwischen Sonne und Erde zustande kommt. Dazu ist analog wie in § 4 die jenseits der Sonne (für $r \to \infty$) bewirkte Ablenkung hinzuzufügen, um die Gesamtablenkung L zu erhalten. Es ist $\tau_\infty = 0$ und $1 + e \cdot \cos g w_\infty = 0$, also

$$\cos g w_\infty = -\frac{1}{e};$$

folglich

$$\psi_\infty = \frac{1}{ge} + \frac{\pi}{2}\left(\frac{1}{g} - 1\right) \tag{29}$$

und $L = \psi_1 + \psi_\infty$, wofür wegen des sehr großen e geschrieben werden darf:

$$\underline{L \cong \frac{1}{g}\left[\frac{2}{e} - \pi(1-g)\right]}. \tag{30}$$

Mit dem Wert für g aus (25) wird, weil $q \cong \frac{p}{e}$ ist,

$$L \cong 1 + \frac{1}{2}\gamma\frac{c^2}{fMeq}\left(\frac{\beta}{q} + \frac{\pi}{2}\gamma\frac{c^2}{fMeq}\right)$$

$$= \left(1 + \frac{1}{2}\frac{\gamma}{q^2}\right)\left(\frac{\beta}{q} + \frac{\pi}{2}\frac{\gamma}{q^2}\right) \cong \frac{\beta}{q} + \frac{\pi}{2}\frac{\gamma}{q^2}. \tag{31}$$

Durch Vergleich dieses Ausdrucks* mit den beobachteton Lichtablenkungen in Spalte 3 findet sich:

$$\beta = 2{,}332 \cdot 10^{-8}, \quad \log = 2{,}3677 - 10,$$
$$\gamma = 1{,}337 \cdot 10^{-10}, \quad \log = 0{,}1262 - 10.$$

Diese Werte liefern als Ablenkung:

	Berechnet	Beobachtet	Beob. minus Rechnung	Abweichung der Einsteinschen Werte von den Beobachtungen
66 Tauri	0,25″	0,20″	− 0,05″	− 0.12″
72 „	0,27	0,32	+ 0,05	− 0,01
ε „	0,34	0,56	+ 0,22	+ 0,16
Piazzi IV 61 . . .	0,49	0,54	+ 0,05	+ 0,01
$\varkappa^1$ Tauri	0,81	0,84	+ 0,05	+ 0,09
Piazzi IV 82 . . .	0,97	0,97	± 0	+ 0,12
$\varkappa^2$ Tauri	1,02	1,02	± 0	+ 0,14
Sonnenrand	3,04	—	—	—

Die Formel (31) schmiegt sich den Beobachtungen entschieden besser an als die Einsteinsche, zu deren Beweis jene bisher dienen sollten.

§ 9. Der Brechungsindex des hypothetischen Mediums wäre also im „Falle β“ in der Entfernung r vom Sonnenmittelpunkt

$$n = 1 - \frac{1}{2}\frac{\beta}{r} - \frac{1}{2}\left(\gamma - \frac{3}{4}\beta^2\right)\frac{1}{r^2} + \cdots,$$

wofür im „Falle α“ unter entsprechender Änderung der Hypothese auch angenommen werden dürfte:

$$n = 1 + \frac{1}{2}\frac{\alpha}{r} + \frac{1}{2}\left(\gamma + \frac{3}{4}\alpha^2\right)\frac{1}{r^2} + \cdots,$$

$$\alpha = \beta \text{ beide positiv}, \quad \alpha^2 = \beta^2 \cong 0.$$

An der Sonnenoberfläche wäre der Brechungsindex je nach der zugrunde gelegten Hypothese $n = 1 \pm 0{,}000\,002\,51$, was jedenfalls einem außerordentlich dünnen** Medium entspricht.

Wem der Fall $n < 1$ störend erscheint (Lichtgeschwindigkeit im Gravitationsfeld $> c$), mag daran erinnert werden, daß z. B. Natriumdampf unter normalem Druck einen sehr erheblich kleineren Brechungsindex als 1 hat und daß es keineswegs ausgeschlossen ist, daß sich in der Sonnenkorona Leichtmetalldämpfe von niederem Drucke und hoher Temperatur befinden.

* Und zwar des letzten angenäherten. Ich habe aus 66 und 72 Tauri, sowie aus Piazzi IV 82 und $\varkappa^2$ Tauri je das Mittel gebildet und lediglich aus den zwei so erhaltenen Bedingungsgleichungen β und γ bestimmt.

** Luft bei 760 mm und 0° C $n = 1{,}000\,294$.

Überdies handelt es sich vielleicht gar nicht um ein materielles Medium, sondern um einen durch das Gravitationsfeld beeinflußten Äther* oder eine Überlagerung von beidem, was von Stern zu Stern sehr verschieden sein könnte.

Im Falle β wäre die Lichtgeschwindigkeit

$$c_n = c\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\beta}{r} + \frac{1}{2}\frac{\gamma}{r^3} + \cdots\right).$$

Dies weicht von dem von S. Mohorovičić angenommenen** Werte $c_n = c\left(1 + \frac{fM}{c^2 r}\right)$ (fM für Sonnensystem) nicht sehr erheblich ab, denn der Koeffizient von $1/r$ ist im letzteren Falle $0{,}989 \cdot 10^{-8}$, im ersteren $1{,}166 \cdot 10^{-8}$.

Man könnte annehmen, die „Hyperbel 3. Grades" — (24), (25) — oder eine solche höheren Grades würde vielleicht auch die Refraktion in der Erdatmosphäre darstellen. Allein hier wissen wir bestimmt, daß die Niveauflächen des brechenden Mediums praktisch nicht oder mindestens nicht immer Kugeln sind. Und von letzterer Voraussetzung*** mußte wohl oder übel ausgegangen werden. Wie ja auch die Einsteinsche Hypothese eine kugelförmige Schichtung des Raumes, d. h. des R_3 innerhalb ihrer geheimnisvollen Raumzeitwelt M_4 unter dem Namen einer nicht-euklidischen „Metrik" voraussetzt. Würde sie außerdem noch annehmen, daß diese „Aneuklidizität" ähnlich wie die Planetenbewegungen „Störungen" **** erleiden könnte, dann ständen ihr unbegrenzte Möglichkeiten offen.

Ludwigsburg, 9. September 1928.

---

* Was dann den Relativisten als eine Abweichung von der euklidischen Struktur des Raumes vorkäme. Auf eine Annahme, was der Äther eigentlich ist, ein „elastisches" Medium oder eine Art von Gas, in dem „Subelektronen" die Rolle der Moleküle materieller Gase spielen, braucht dabei nicht eingegangen zu werden. Was wir in Gasen als Temperaturänderung bezeichnen, müßte sich wohl im Subelektronengas analog auswirken.

** E. Gehrcke, Handb. d. physik. Optik II, S. 997; vgl. J. Wodetzky, Astr. Nachr. **217**, 397, 1922.

*** Auch wenn sie bei einem Medium in der Nähe der Sonne vielleicht ganz ebensowenig zutrifft.

**** Ein Ansatz zu dieser Erweiterung kann in dem — historisch indes gewiß nicht gerechtfertigten Satz [T. Levi (A. Duschek), a. a. O., S. 250] erblickt werden: „Der fundamentale Gedanke der Einsteinschen Allg. Rel.-Th. besteht darin, daß sämtliche physikalischen Vorgänge die Metrik der M_4 beeinflussen".

Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen.

Bemerkung
zu der gleichlautenden Arbeit von A. Kussmann und B. Scharnow.

Von **O. v. Auwers** und **H. Weinnoldt** in Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen am 9. August 1928.)

Es wird der Nachweis erbracht, daß die Kritik von Kussmann und Scharnow an den Arbeiten von Richarz und Take über Heuslersche Legierungen auf einem Mißverständnis beruht und deshalb größtenteils unberechtigt ist.

A. Kussmann und B. Scharnow* unterziehen an Hand neuer Alterungsversuche an Heuslerschen Legierungen die Versuche E. Takes** und theoretischen Deutungen von F. Richarz*** einer scharfen Kritik, indem sie (S. 770) von der „Unrichtigkeit ... der bisherigen Alterungsversuche" von „falschen ... Beobachtungen" (S. 770), die „metallographisch unrichtig ausgeführt und daher wertlos" (S. 785) sind, und dergl. mehr**** sprechen.

Da die beiden Angegriffenen nicht mehr am Leben sind, sehen wir uns an ihrer Statt veranlaßt, festzustellen, daß Kussmann und Scharnow einem Mißverständnis zum Opfer gefallen sind. Sie stützten sich bei ihrer Kritik auf folgende Worte aus dem sechsten Kapitel über abgeschreckte Schmiedebronzen von Take†: „Ich verfuhr ... bei den folgenden Alterungsstudien ..., indem ich einfach die Alterung im Verlauf ihrer Entwicklung eine gewisse Anzahl von Malen unterbrach und jedesmal möglichst schnell nach langsamer Erkaltung der Probe auf Zimmertemperatur†† die nötigen Messungen ausführte ...". Kussmann und Scharnow stoßen sich offenbar an den Worten „nach langsamer Erkaltung der Probe auf Zimmertemperatur" und verwerfen von hier aus die Takeschen Daten als grundsätzlich fehlerhaft.

Es wäre jedoch sinnwidrig, aus diesen Worten eine langsame Abkühlung herauslesen zu wollen. Der Ausdruck ist von Take nicht glücklich gewählt, doch geht es aus dem ganzen Aufbau der Arbeit und

---

* A. Kussmann und B. Scharnow, ZS. f. Phys. **47**, 770, 1928.
** E. Take, Göttinger Abh. **8**, Nr. 2, 1911.
*** F. Richarz, z. B. Phys. ZS. **12**, 151, 1911.
**** A. Kussmann, ZS. f. Metallkde. **20**, 258, 1928.
† E. Take, l. c. S. 49.
†† von uns gesperrt.

ihrem Gedankengang unzweifelhaft hervor, daß Take Messungen nur an einwandfrei fixierten Zuständen ausgeführt hat und sich des eventuellen Einflusses einer etwa zu langsamen Fixierung durchaus bewußt war. Es handelt sich hier selbstverständlich um luftabgeschreckte Proben, die in wenigen Minuten von der jeweiligen Alterungstemperatur auf Zimmertemperatur gebracht worden sind. Bei der Annahme einer langsamen Abkühlung wären ja — neben der Absurdität der voraufgegangenen Wasserabschreckung — die Worte „möglichst schnell" widersinnig und unverständlich. Die dem technischen Leben und Sprachgebrauch fernstehenden Wissenschaftler empfinden eben ein Abschrecken in Luft im Gegensatz zum Abschrecken im Wasser als „langsame Erkaltung". Ob in jedem einzelnen Falle Abschrecken in Luft genügt hat, mag im Augenblick dahin gestellt bleiben. Sicher aber ist die Form und das Ausmaß der von Kussmann und Scharnow aus dieser Schwäche der Versuchsanordnung abgeleiteten Kritik und Verurteilung fast aller Takeschen Messungen sachlich nicht gerechtfertigt. Daß unsere Deutung der Takeschen Worte keine Mißdeutung ist, mag neben unserer persönlichen Überlieferung* auch daraus erhellen, daß auch in Marburg später an Stelle der Luftabschreckung eine solche in Wasser** bevorzugt worden ist.

Es liegt uns ebenso fern, den Fortschritt der Kussmann-Scharnowschen Arbeit gegen ältere Marburger Untersuchungen zu verkennen, wie die Richarzsche Komplextheorie heute noch für aufrecht erhaltbar zu halten. Wir glauben aber darauf hinweisen zu müssen, daß die Komplextheorie zwar aus einer Zeit stammt, die kaum Schliffbilder kannte und weit vor der Röntgenspektroskopie liegt, daß aber die Marburger Arbeiten trotz ihrer zum Teil überholten Gesichtspunkte und Arbeitsmethoden in ihren experimentellen Daten unberührt bleiben und in ihren Schlußfolgerungen in der Gegenwart wiederholt Bestätigung*** gefunden haben. Die „Bilder" in der Physik ändern sich, aber deshalb erklärt die an sich verdienstliche Feststellung zweier verschiedener Phasen die Alterungserscheinungen der Heuslerschen Legierungen nicht mehr und nicht weniger als die Vorstellungen Takes, die schon damals die aus seinen Versuchen gefolgerte und immer wieder klar formulierte**** neue Erkenntnis gezeitigt hatten, daß bei der Alterung dieses Materials

---

* H. Weinnoldt, Diss. Marburg, 1921, S. 29.

** Vgl. z. B. O. v. Auwers, Diss. Marburg, 1920, S. 48 und 55.

*** Vgl. z. B. E. Persson, Naturwissenschaften **16**, 613, 1928.

**** E. Take, l. c. S. 89 ff., 115 ff. usw.

zwei physikalisch ganz verschiedene Strukturumwandlungen stattfinden, die zu verschiedenen Temperaturintervallen gehören. Wieweit die Takeschen Messungen durch eventuell zu langsame Abschreckungen beeinträchtigt sein können, geht aus einer Arbeit von O. Heusler* hervor; wie wenig das jedoch experimentell ins Gewicht fällt am besten daraus, daß Take** mit seiner von Kussmann und Scharnow inkriminierten Meßmethode die Ergebnisse dieser Autoren*** zum Teil schon vollständiger vorweggenommen hat, ein Beweis, daß die Abschreckungsgeschwindigkeit im wesentlichen ausreichend gewesen ist.

Ebensowenig besteht die Kritik an den Gedankengängen von O. Feussner zu Recht. Um geschichtete Kristalle durch Abschrecken zu erzeugen, braucht man nicht, wie Kussmann und Scharnow**** behaupten, über die Soliduskurve hinaus zu gehen, sondern lediglich über einen Phasenwechsel mit einem gewissen Temperaturintervall. Wie reich an solchen die Zustandsdiagramme ternärer Verbindungen sind, geht z. B. aus dem verwandten Diagramm von Cu, Mn, Zn† hervor, und daß solche auch bei Cu, Mn, Al existieren, wird ja gerade von den genannten Autoren†† aufs neue nachgewiesen†††. Man kann also geschichtete Kristalle jederzeit durch Abschrecken von einer Temperatur oberhalb einer solchen Phasenumwandlung, die weit unterhalb der Soliduskurve liegt, beliebig oft reproduzieren, wie es zahllosen Beobachtungen der Marburger Schule entspricht.

Berlin-Siemensstadt, den 8. August 1928.

---

* O. Heusler, ZS. f. anorg. Chem. **171**, 126, 1928, der im übrigen aber demselben Irrtum wie Kussmann und Scharnow verfallen zu sein scheint.

** E. Take, l. c. z. B. Fig. 10.

*** A. Kussmann und B. Scharnow, l. c. z. B. Fig. 2.

**** A. Kussmann und B. Scharnow, l. c. S. 774.

† O. Heusler, ZS. f. anorg. Chem. **150**, 37, 1927.

†† A. Kussmann und B. Scharnow, l. c. S. 777.

††† Das bei dem einen von uns (Auwers, Jahrb. d. Rad. und Elektronik **17**, 228, 1920) angegebene Diagramm ist selbstverständlich nur ein Schema zur Veranschaulichung der Feussnerschen Gedanken, das den komplizierteren Verhältnissen des Dreistoffsystems Al, Mn, Cu in keiner Weise gerecht werden will.

Notiz zu obiger Bemerkung.

Von **A. Kussmann** und **B. Scharnow** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 9. Oktober 1928.)

Zu der obigen Bemerkung und Mitteilung der Herren O. v. Auwers und H. Weinnoldt, daß E. Take* bei seinen großen Alterungsreihen von Heuslerschen Legierungen eine Luftabschreckung vorgenommen habe, haben die Verfasser einen kurzen Kontrollversuch mit einer Legierung ähnlicher Zusammensetzung ausgeführt. Sie alterten dabei die 6 mm dicke Probe hintereinander mehrmals 10 Minuten bei 250°, wonach sie entweder in Wasser oder in Luft abschreckten, d. h. im letzteren Falle nach dem Herausziehen ruhig erkalten ließen, was einige Minuten beansprucht. Die dann erhaltenen magnetischen Sättigungswerte $4\pi J_\infty$ sind in der Tabelle zusammengestellt. Als letzter Versuch ist noch der Wert hinzugefügt, den man nach einer noch langsameren Abkühlung von etwa einer Stunde Dauer — nach Ausschalten des kleinen Ofens mit samt der Probe — erhält.

Behandlung	$4\pi J_\infty$
Anfangszustand	1900
10 Minuten gealtert, in Wasser abgeschreckt	290
10 „ „ „ Luft „	580
10 „ „ „ Wasser „	80
10 „ „ „ Luft „	520
10 „ „ „ Wasser „	50
10 „ „ im Ofen erkaltet	1600

Aus den Resultaten geht eindeutig hervor, daß es nur durch sehr rasche Wärmeentziehung gelingt, den sich während der Alterung ausbildenden unmagnetischen Zustand zu fixieren und daß dazu, wenigstens im Hinblick auf magnetische Messungen, bereits eine Luftabschreckung nicht mehr genügt, — wobei noch zu berücksichtigen ist, daß dann die Abkühlung außerdem auch von der Form der Probe abhängig ist und niemals eindeutige Resultate liefern kann.

Wieweit allerdings diese Fehlerquelle alle Messungen Takes, die zudem in anderer Reihenfolge ausgeführt sind, tangiert hat, läßt sich bei der großen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umwandlungen von geringfügigen Änderungen der Zusammensetzung heute kaum

* E. Take, Gött. Abh. (N. F.) 8, Nr. 2, 1911.

noch übersehen, da Take jedoch seine theoretischen Schlüsse auf der Gesamtheit der magnetischen Messungen aufgebaut hat, müssen die Verfasser aus dieser auch von den Herren von Auwers und Weinnoldt zugegebenen Schwäche doch eine gewisse formale Berechtigung ihrer Kritik* ableiten. Denn gerade diejenigen Kontrollversuche, wie oben einer angeführt ist, hätten die unnötige Kompliziertheit der aus den Ergebnissen abgeleiteten unmittelbaren molekularen Deutung dargetan und etwa hinsichtlich der Koerzitivkrafterhöhung (a. a. O.) und der damit verbundenen mechanischen Härtung auf die viel näher liegenden Analogien mit der Stahlhärtung und der Verfestigung hingewiesen, von denen auch die erste schon zur Zeit der Aufstellung der Komplextheorie der Gegenstand ausführlicher metallographischer und theoretischer Untersuchungen gewesen war.

Weiter braucht kaum betont zu werden, daß es darüber hinaus den Verfassern völlig ferngelegen hat, die für unsere Erkenntnis der Heuslerschen Legierungen grundlegende Bedeutung der angeführten Arbeiten irgendwie zu verkennen und daß sie nichts mehr bedauern, als wenn ein solcher Eindruck entstanden sein könnte.

Berlin-Charlottenburg, den 9. Oktober 1928.

---

* A. Kussmann und B. Scharnow, ZS. f. Phys. 47, 770, 1928.

Zur Deutung der Molekelspektren. IV.

Von **F. Hund** in Rostock.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1928.)

Im Anschluß an frühere Arbeiten wird untersucht, ob eine nähere Kennzeichnung der Elektronenterme einer Molekel möglich ist, die ähnlich wie bei den Atomtermen zu einer qualitativen Systematik der Molekelspektren führt. Die Terme des Zweizentrensystems werden bestimmten Elektronenanordnungen zugeschrieben und die zu einer bestimmten Anordnung gehörenden Terme angegeben. Für verschiedene Kernabstände wird die Reihenfolge der Bindung der einzelnen Elektronenschalen diskutiert und eine Art Aufbauprinzip gegeben. Für die Hydride ergeben sich Fingerzeige zur Deutung der empirischen Spektren, für andere Molekeln ist die Willkür noch groß. Unterschiede im Termschema von Molekeln mit gleichen Kernen und ungleichen Kernen treten auf, der Intensitätswechsel im N_2^+ wird gedeutet. Die Beziehungen zwischen Ionisierungs- und Anregungsenergie sind bei Molekeln verwickelter als bei Atomen. Für die Dissoziationsenergie ergeben sich einige Regeln; das Auseinanderrücken der Terme, die durch Zusammenfügen von zwei Atomen entstehen, wird studiert. Der Schalenbau im Mehrzentrensystem zeigt eine gewisse Vereinfachung gegenüber dem Zweizentrensystem. Zur Erklärung der chemischen Bindung ergeben sich einige Gesichtspunkte (Londons Valenzbegriff, Kettenbildung von O, S, NH, CH_2).

Für die Berechnung der Terme einer Molekel glauben wir zwar alle prinzipiellen Voraussetzungen zu kennen, die wirkliche Durchführung ist jedoch sehr verwickelt. So wertvoll exakte Berechnungen von Molekeln* sind, so scheint doch ein Überblick über die Gesamtheit der Molekeln und ein theoretisches Verständnis ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften eher erreicht werden zu können durch eine qualitative Untersuchung der aus der Quantenmechanik folgenden Möglichkeiten für die Molekelzustände. Dieses Verfahren bedarf stetiger Kontrolle durch die Erfahrung; es erlaubt aber die Hoffnung auf eine Systematik der Zustände einer Molekel, die ähnlich ins einzelne geht wie die schon bekannte Systematik der Atomterme. Bei der Aufstellung der Systematik der Molekelterme haben wir noch den Vorteil, die bei den Atomen gemachten Erfahrungen benutzen, insbesondere die Größenordnungen mathematisch verwickelter Ausdrücke daraus entnehmen zu können. Andererseits ist die Systematik der Molekelterme dadurch erschwert, daß schon im Falle eines locker gebundenen Elektrons wegen der ausgezeichneten Achse mehr verschiedene stationäre Zustände existieren, und

* H_2^+: Ø. Burrau, K. Danske Vid. Selsk. math.-phys. Meddel. **7**, Nr. 14, 1927. H_2: W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927; Y. Sugiura, ebenda **45**, 484, 1927.

(wie sich zeigen wird) besonders dadurch, daß die Bindungsenergien der einzelnen Elektronen oft wenig verschieden sind und daher Elektronen aus verschiedenen Quantenbahnen leicht angeregt werden können. Es tritt die Verwicklung, die bei Atomen sich etwa in der Reihe Sc bis Ni zeigt, schon bei sehr einfachen Molekeln auf.

Die Methode, die wir anwenden, ist im Grunde die gleiche, die zur Deutung der Atomspektren geführt hat; sie läßt sich jetzt nur theoretisch fundieren. Sie besteht in der stetigen Abänderung der Kopplungsverhältnisse und der gedanklichen Herstellung übersichtlicher Bewegungsverhältnisse. Für diese künstlichen Fälle lassen sich leicht Termordnungen angeben; die wirklichen entstehen daraus durch stetige Veränderungen der Lage der Terme. Wenn wir z. B. dem Grundterm des Pb-Spektrums, bei dem schon sehr verwickelte Kopplungsverhältnisse bestehen, das Symbol $6p\,6p\,{}^3P_0$ zuschreiben, so hat zunächst nur der Index 0 eine einfache mechanische Bedeutung (Gesamtdrehimpuls des Atoms). Im übrigen bedeutet das Symbol, daß bei Lockerung der Kopplung zwischen magnetischem Moment der Elektronen und Umlauf der Elektronen der Zustand in einen solchen übergeht, bei dem die Elektronenbahnen einen Drehimpuls haben, der $l = 1$ entspricht, die magnetischen Momente einen, der $s = 1$ entspricht; es bedeutet weiter, daß bei Lockerung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen und Ersetzung aller Elektronen außer zweien durch ein Zentralfeld der Zustand in einen solchen übergeht, bei dem die zwei äußeren Elektronen die Quantenzahlen $n = 6$, $l = 1$ haben.

Als Vorstufe zur Behandlung einer Molekel kommt die Behandlung des Zweizentren- oder Mehrzentrensystems in Betracht. Die Zuordnung der Terme eines solchen Systems mit zwei Zentren (Kernen) zu den Termen eines Atoms, das durch Zusammenführen der Zentren entsteht, liegt schon der Mullikenschen Deutung der Spektren von BO, CN, CO^+, N_2^+ zugrunde. Die Zuordnung zu den Termen zweier getrennter Atome oder Ionen spielt eine Rolle bei Francks Verfahren der optischen Bestimmung von Dissoziationsenergien. Für die theoretische Behandlung war der Nachweis wichtig, daß bei Änderung des Zentrenabstands keine Diskontinuitäten im Termschema auftreten (wie es bei der klassischen Behandlung der Fall ist)*.

Im folgenden soll auch versucht werden, über das Zweizentrensystem mit beliebigem Zentrenabstand Näheres auszusagen, insbesondere, ob und

* F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927.

wieweit sich ein Aufbauprinzip aufstellen läßt, das dem für Atome aufgestellten analog ist. Wir denken uns dabei die beiden Kerne in beliebigem Abstand festgehalten, fügen diesem System schrittweise je ein Elektron zu unter geeigneter Erhöhung der Ladungen der Kerne und untersuchen den jeweils dadurch hergestellten Quantenzustand. Solche Fragen behandelt auch eine neue Arbeit von R. S. Mulliken*.

Vom Zwei- oder Mehrzentrensystem gelangt man zur Molekel selbst durch Untersuchung des Kerngleichgewichts und Zufügung von Schwingung und Rotation. Die Frage, ob ein Kerngleichgewicht existiert, ist von Heitler und London** bei H_2 behandelt. London hat durch Verallgemeinerung der dabei aufgetauchten Gesichtspunkte eine quantenmechanische Deutung des Valenzbegriffs gegeben***.

Daß die Natur in jedem Falle von der sich aus der Valenz ergebenden Möglichkeit Gebrauch macht, ist damit keineswegs gesagt. Ob eine Verbindung möglich ist, ist natürlich eine energetische Frage. Wir werden daher zu untersuchen haben, ob sich durch energetische Abschätzungen Regeln ergeben über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit bestimmter chemischer Verbindungen****. Diese Überlegungen werden in vielen Fällen eine Bevorzugung gerade der Fälle geben, bei denen Valenzen abgesättigt werden oder, was dasselbe ist, bindende Elektronenpaare (im Sinne von Lewis) vorhanden sind. Besonders bei mehrkernigen Molekeln wird dies plausibel werden. Es mag noch betont werden, daß die Vorstellung, gewisse Molekeln aus Ionen aufgebaut anzusehen, nach wie vor bestehen bleibt†.

---

* Eine eben erschienene Arbeit von R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928, führt schon den Gedanken durch, die Terme einer Molekel dadurch zu beschreiben, daß man den einzelnen Elektronen Quantenzahlen zuschreibt. Sie berührt sich vielfach mit der vorliegenden. Ich habe daraufhin einige Abschnitte etwas kürzer behandelt als vorgesehen, glaube aber doch eine Veröffentlichung dieser Arbeit rechtfertigen zu können, da sie unter mehr theoretischen und allgemeineren Gesichtspunkten angegriffen ist und vielleicht auch einige Anhaltspunkte für die Frage der chemischen Bindung liefert. Wo ich im folgenden Ergebnisse bringe, die schon in Mullikens neuer Arbeit stehen, habe ich es angegeben. Auch eine demnächst erscheinende Arbeit von E. Wigner und E. E. Witmer berührt sich mit der vorliegenden. Ich gehe an geeigneter Stelle darauf ein.

** W. Heitler und F. London, l. c.

*** F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928; vgl. auch W. Heitler, ebenda **47**, 835, 1928 und F. London, ebenda **50**, 24, 1928.

**** Vgl. F. Hund, ZS. f. Elektrochem. **34**, 437, 1928 (Vortrag auf der Bunsentagung in München).

† Über die Möglichkeiten, zwischen Ionenmolekeln und anderen scharf zu unterscheiden, vgl. F. Hund (Bunsenvortrag).

Über die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Termschemata ist zu sagen, daß sie nur einen Versuch zur Deutung der Wirklichkeit darstellen und die Methode erläutern sollen. Es ist zu erwarten, daß sie in Einzelheiten gelegentlich falsch sind. Die völlige Deutung der Molekelspektren kann wohl nur durch genaue empirische Erforschung der einzelnen Spektren und Vergleich mit den verschiedenen theoretischen Möglichkeiten geschehen. Dazu möchte das Folgende einige Anhaltspunkte liefern.

I. Das Zweizentrensystem mit vielen Elektronen.

Elektronenquantenzahlen und Terme. Vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus hat das Zweizentrensystem mit mehr als einem Elektron im allgemeinen Falle nur eine einzige Wirkungsvariable mit einfacher mechanischer Bedeutung. Es ist dies der Gesamtdrehimpuls aller Elektronen um die Kernverbindung. Die Angabe der ihm entsprechenden Quantenzahl i* reicht zur Bezeichnung der Terme des quantenmechanischen Zweizentrensystems natürlich nicht aus. Die übrigen zur Bezeichnung notwendigen Quantenzahlen wählt man wie bei Atomtermen zweckmäßig so, daß sie in gewissen Grenzfällen der Kopplungsverhältnisse Wirkungsvariabeln mit einfacher, mechanischer Bedeutung, z. B. Drehimpulsen, entsprechen.

Als Abänderungen der wirklichen Kopplungsverhältnisse, die Quantenzahlen liefern, kommen hier in Betracht:

1. Die Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Elektronenmagnetismus und Elektronenumlauf als kleine Störung.

2. Die Betrachtung der feineren Wechselwirkung der Elektronenbahnen miteinander als kleine Störung, d. h. man beachtet in erster Näherung nur die Bewegung jedes einzelnen Elektrons in einem Kraftfeld mit rotationssymmetrischem Potential, das durch Mittelbildung über die Bewegung der übrigen Elektronen gewonnen wird.

3. Die Veränderung des Zentrenabstandes, insbesondere der Übergang zu sehr nahen oder sehr entfernten Zentren.

Jeder dieser Fälle liefert auch dann eine mögliche Abzählung der Terme, wenn die wirklichen Kopplungsverhältnisse andere sind.

Fall 1 liefert für leichte Kerne auch die richtige Anordnung der Terme. Er ergibt außer i eine Quantenzahl i_l, die dem Drehimpuls der Elektronenbahnen um die Kernverbindung**, und eine Quantenzahl s, die

* In R. S. Mullikens Arbeiten o genannt.

** o_l bei Mulliken.

dem resultierdenen magnetischen Drehimpuls aller Elektronen entspricht. Es ist

$$i = i_l + i_s \quad (i_s = -s, -s+1 \cdots +s).$$

Dieser Fall liefert die Ordnung der Terme zu Multipletts*. Bei Vernachlässigung des Elektronenmagnetismus erscheint statt jedes Multipletts nur ein Term (Drehimpuls um die Achse i_l). Diesem Fall entspricht die Bezeichnung ^2S, $^2P_{1/2}$, $^3D_2$ ... der Atomterme und die gleichlautende von Birge und Mulliken eingeführte Bezeichnung der Terme des Zweizentrensystems. Da der Buchstabe bei Atomen der Zahl l, im Zweizentrensystem der Zahl i_l entspricht, und da wir nachher Kopplungsverhältnisse betrachten, wo l und i_l zur Termbezeichnung gebraucht und daher $S\,P\,D\ldots$ in der Bedeutung benutzt werden, die sie bei Atomen haben, ist es vorteilhaft, die Birge-Mullikensche Bezeichnung abzuändern. Wir wollen Σ für Terme mit $i_l = 0$, Π für Terme mit $i_l = 1$, Δ für Terme mit $i_l = 2$ schreiben (weiter Φ, Γ), im übrigen die Multiplizität links oben und die Zahl i rechts unten angeben**.

Fall 2 entspricht (wenn Fall 1 auch erfüllt ist) der Vorstellung vom Leuchtelektron und der Bohrschen Theorie des periodischen Systems bei Atomen. Er lieferte dort die Bezeichnung der Quantenzahlen der einzelnen Elektronen, also etwa Angaben wie

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 2p^3\ ^3P \text{ (Si)}.$$

Er gibt selbst bei verwickelten Atomspektren noch die ungefähr richtige Reihenfolge der Terme***.

Im Falle 2 können wir, wenn Fall 1 auch erfüllt ist, jedem Elektron eine Quantenzahl $i_{l\tau}$ (τ bezeichnet das Elektron) geben; sie bedeutet nach der Quantenmechanik den Zustand eines der Teilsysteme, in die das Zweizentrensystem zerfällt, wenn die Kopplung zwischen den Elektronen Null wird. Diese Zustände wollen wir mit σ, π, δ ... bezeichnen, je nachdem $i_{l\tau} = 0, 1, 2 \ldots$ ist. Genau wie man bei der Beschreibung von Atom-

* Der Einfluß auf die Feinstruktur der Molekel- und Zweizentrensystemterme ist behandelt bei F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **42**, 92, 1927. Wie die Arbeiten von Heisenberg, ebenda **38**, 411, 1926; **39**, 499, 1926; **41**, 239, 1927, und Wigner, ebenda **40**, 492, 883, 1927; **43**, 624, 1927, gezeigt haben, sind die Terme verschiedener Multiplizität Terme verschiedenen Symmetriecharakters der Eigenfunktion, die man erhält, wenn man den Einfluß des Elektronenmagnetismus wegläßt. Eine genauere Behandlung der Rotationsstruktur der Molekelterme findet sich in der neuen Arbeit von E. Wigner und E. E. Witmer.

** In der genannten neuen Arbeit haben bereits E. Wigner und E. E. Witmer die Zeichen $\Sigma\,\Pi\,\Delta$ für Elektronenterme einer Molekel eingeführt.

*** F. Hund, Linienspektren, 1927; dort wird in diesem Falle von „normaler Termordnung" gesprochen.

termen von s-, p-, d- ... Elektronen spricht, können wir beim Zweizentrensystem von σ-, π-, δ- ... Elektronen sprechen. Nach dem Paulischen Prinzip oder dem Satz, daß nur solche Terme vorkommen, die unter Berücksichtigung des Elektronenmagnetismus antisymmetrischen Charakter haben, können nicht mehr als je zwei in den Quantenzahlen der Bahn äquivalente σ-Elektronen auftreten. π-, δ- ... Elektronen kann es jedesmal vier geben, weil jeder Term der oben genannten für verschwindende Kopplung auftretenden Teilsysteme mit $i_l \neq 0$ wegen der beiden möglichen Richtungen des entsprechenden Drehimpulses das Gewicht 2 hat*. Im Kopplungsfalle 2 kann man also einem Term des Zweizentrensystems eine Bezeichnung der Form

$$\sigma^2\,\sigma^2\,\sigma^2\,\pi^4\,\sigma^2\,\sigma^2\,\pi^3 \qquad (1)$$

geben. Sie bedeutet, daß je zwei Elektronen in drei verschiedenen σ-Zuständen, vier Elektronen in einem π-Zustand, je zwei Elektronen in zwei weiteren verschiedenen σ-Zuständen sind und drei Elektronen in einem π-Zustand. Von allen Elektronen, außer den drei zuletzt genannten, sagen wir, sie sind in abgeschlossenen Schalen. Es gibt also Zweierschalen (σ-Schalen) und Viererschalen (π-, δ- ... Schalen).

Der Term ist durch eine solche Angabe noch nicht vollständig bestimmt. In unserem Kopplungsfalle gehören zu einer bestimmten Folge von Elektronenbahnen (1) im allgemeinen noch mehrere Terme. Da allgemein gezeigt ist, daß die Quantenmechanik stets das gleiche Ergebnis liefert wie die Addition der Drehimpulsvektoren, mit denen man früher die Atomterme ableitete**, dürfen wir hier die anschaulichere Vektorzusammensetzung benutzen. Eine abgeschlossene Schale liefert stets einen $^1\Sigma$-Term. In allen anderen Fällen brauchen nur die nicht abgeschlossenen Schalen betrachtet zu werden. Ein einziges σ-, π-, δ- ... Elektron liefert einen $^2\Sigma$-, $^2\Pi$-, $^2\Delta$- ... Term. Um die Terme zu finden, die zwei nichtäquivalente Elektronen liefern, bilde man alle möglichen Kombinationen der den i_{l_r} entsprechenden Vektoren (sie haben stets die Richtung der Kernverbindung) und alle Kombinationen der s. Ein σ- und ein π-Elektron gibt einen $^1\Pi$- und einen $^3\Pi$-Term; ein π- und ein δ-Elektron gibt $^1\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Pi$, $^3\Phi$. Zwei nichtäquivalente π-Elektronen geben $^1\Sigma$ $^1\Delta$, $^3\Sigma$ $^3\Delta$; zwei äquivalente π-Elektronen geben nur $^1\Sigma$, $^1\Delta$, $^3\Sigma$; denn wenn die Bahndrehimpulse gleichgerichtet sind, müssen die s entgegengesetzt gerichtet sein. Die für wenige Elektronen in Betracht kommenden nicht

* F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926, insbesondere S. 665 f.

** Vgl. die genannten Arbeiten von Heisenberg und Wigner.

ganz trivialen Fälle sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei ist die Zahl äquivalenter Elektronen durch einen Exponenten bezeichnet, nebeneinanderstehende Zeichen σ, π ... bedeuten nichtäquivalente Elektronen.

Tabelle 1.

Elektronen	Term	Elektronen	Term
π	$^2\Pi\,(n)$	$\pi\ \pi$	$^1\Sigma\ ^1\Delta\ ^3\Sigma\ ^3\Delta$
π^2	$^1\Sigma\ ^1\Delta\ ^3\Sigma$	$\pi^2\ \pi$	$^2\Pi\ ^2\Pi\ ^2\Pi\ ^2\Phi\ ^4\Pi$
π^3	$^2\Pi\,(i)$	$\pi^3\ \pi$	$^1\Sigma\ ^1\Delta\ ^3\Sigma\ ^3\Delta$
δ	$^2\Delta\,(n)$	$\pi^2\ \pi^2$	$^1\Sigma\ ^1\Sigma\ ^1\Sigma\ ^1\Delta\ ^1\Gamma\ ^3\Sigma\ ^3\Delta\ ^5\Sigma$
δ^2	$^1\Sigma\ ^1\Gamma\ ^3\Sigma$	$\pi^2\ \pi^3$	$^2\Pi\ ^2\Pi\ ^2\Pi\ ^2\Phi\ ^4\Pi$
δ^3	$^2\Delta\,(i)$	$\pi\ \delta$	$^1\Pi\ ^1\Phi\ ^3\Pi\ ^3\Phi$
		$\pi^2\ \delta$	$^2\Sigma\ ^2\Delta\ ^2\Delta\ ^2\Gamma\ ^4\Delta$
		$\pi^3\ \delta$	$^1\Pi\ ^1\Phi\ ^3\Pi\ ^3\Phi$

Die Zufügung eines nichtäquivalenten σ-Elektrons läßt i_l ungeändert und ändert s um $\pm\frac{1}{2}$.

Die angegebenen Multipletts können regelrecht (n = normal in Tabelle 1) oder verkehrt (i = invertiert in Tabelle 1) sein. Ein einziges Elektron mit $i_l \neq 0$ liefert ein regelrechtes Dublett, d. h. ein solches, dem der Term mit $i = i_l - \frac{1}{2}$ tiefer liegt als der Term mit $i = i_l + \frac{1}{2}$. Es folgt dies genau wie bei Atomtermen aus der Art der Wechselwirkung von i_l und s. Drei äquivalente Elektronen mit $i_l \neq 0$ liefern ein verkehrtes Dublett, denn der Term mit $i = i_l \pm \frac{1}{2}$ wird durch Hinzufügung eines Elektrons mit $i = i_l \pm \frac{1}{2}$ zu einem $^1\Sigma$-Term. Auch für verwickeltere Fälle kann man (analog wie bei Atomen*) aus der Lage der Vektoren $i_{l\tau}$ und s_τ Schlüsse ziehen**.

Die Kopplungsänderung 3 werden wir jetzt betrachten.

Die tiefen Terme des Zweizentrensystems. Aufbauprinzip. Der Übergang zum Kopplungsfall 2 bestimmt die Termmannigfaltigkeit des Zweizentrensystems mit vielen Elektronen noch nicht vollständig und sagt auch nicht viel über die Lage der Terme aus. Um über diese beiden Punkte etwas zu erfahren, schlagen wir ein ähnliches Verfahren ein, wie es früher bei den Atomspektren geschehen ist. Wir denken uns die Elektronen sukzessive von zwei in fester Lage gehaltenen Kraftzentren (Kernen) eingefangen und untersuchen, auf welcher Quantenbahn das neu

* Vgl. z. B. F. Hund, Linienspektren, S. 125—128; Ausführliches steht in Mullikens neuer Arbeit.

** Die Folgerungen aus dem Kopplungsfall 2, insbesondere die Ergebnisse der Tabelle 3 einschließlich der Angabe, ob normale oder verkehrte Multipletts vorliegen, stehen schon in Mullikens neuer Arbeit.

hinzukommende Elektron jeweils gebunden wird. Dabei wird die Reihenfolge der Quantenbahnen außer von der Ladung der Kerne noch vom Kernabstand abhängen; wir werden also verschiedene Kernabstände betrachten müssen.

Wenn der Kernabstand klein ist gegen die Dimensionen der Elektronenbahnen („nahe Kerne", Kopplungsfall 3a), unterscheiden sich die Terme wenig von denen eines Atoms. An Stelle eines Atom-P-Terms finden wir nahe benachbart einen Σ- und Π-Term, an Stelle eines D-Terms einen Σ-, Π- und Δ-Term usw. Die Terme lassen sich durch Angaben wie

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$$

bezeichnen. Die Reihenfolge der Gruppen von Termen, die je einem Atomterm entsprechen, ist dieselbe wie bei Atomen; die einzelnen Elektronen werden in der Reihenfolge

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d\ \ldots$$

gebunden, wenn die Kernladungen jeweils so gewählt werden, daß das entstehende Gebilde neutral ist, und in der Reihenfolge

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ \ldots,$$

wenn die gesamte Kernladung die der Elektronen wesentlich überwiegt*.

Wir haben jetzt zu überlegen, welches die Reihenfolge der aus einem und demselben Atomterm bei Teilung des Kernes entstehenden Terme des Zweizentrensystems ist. Der einfachste Fall ist der, daß das Atom außer abgeschlossenen Schalen ein p-Elektron hat, also in einem ^2P-Zustand ist. Durch Teilung des Kernes entsteht daraus ein $\sigma\ ^2\Sigma$ und ein $\pi\ ^2\Pi$-Zustand; σ und π geben die i_{l_z}-Werte des äußeren Elektrons an, wenn wir zum Kopplungsfall 2 übergehen. Wenn dieser Fall angenähert verwirklicht ist, so liegt der $\sigma\ ^2\Sigma$-Term tiefer als der $\pi\ ^2\Pi$-Term.

Beweis: In dem angegebenen Falle genügt es, die Eigenfunktion des äußeren Elektrons allein zu betrachten und die übrigen Elektronen durch ein zur Kernachse rotationssymmetrisches Kraftfeld (Molekelrumpf) zu ersetzen. Im Grenzfall des Atoms hat die Eigenfunktion eine Knotenebene durch den Kern; beim Auseinanderführen der durch Teilung des Kernes entstandenen zwei Kerne wird daraus eine Knotenebene durch die Kernachse (π-Term) oder eine zur Achse rotationsymmetrische Knotenfläche (σ-Term). Im σ-Fall verläuft sie in einem Gebiet, wo das Potential des Rumpfes geringere Werte hat, und das gibt eine geringere Erhöhung

* Vgl. Bohrs Theorie des periodischen Systems.

der Energie als im ersten Falle*. In Formeln heißt das Ergebnis so: Die durch Teilung des Kernes auftretende Störungsenergie ist in erster Näherung

$$\psi_1 = \iiint \psi_0^2 (x\,y\,z)\; U_1 (x\,y\,z)\; dx\,dy\,dz,$$

wo ψ_0 die Eigenfunktion des ungestörten Falles (Atom) ist und

$$U_1 = \frac{e^2 (z_1 + z_2)}{r} - \frac{e^2 z_1}{r_1} - \frac{e^2 z_2}{r_2};\quad r_1 = r + a\cos\vartheta;\quad r_2 = r - a\cos\vartheta$$

das Störungsglied in der potentiellen Energie ist (z_1, z_2 Kernladungen, $2a$ Kernabstand). Es gilt

$$U_1 = -\frac{e^2 (z_1 + z_2)}{2 r^3} \cdot a^2 (3\cos^2\vartheta - 1).$$

Beim σ-Term hat ψ_0^2 die größten Werte in der Gegend $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$, also wo $U_1 < 0$ ist; beim π-Term da, wo $\vartheta = \pi/2$, also $U_1 > 0$ ist. ψ_1 wird also kleiner beim σ-Term.

Haben wir ein d-Elektron und abgeschlossene Schalen, so ist die Reihenfolge $\sigma\,^2\Sigma$, $\pi\,^2\Pi$, $\delta\,^2\Delta$. Haben wir fünf äquivalente p-Elektronen, also einen ^2P-Atomterm, so entstehen daraus ein $\sigma^2\pi^3\,^2\Pi$- und ein $\sigma\pi^4\,^2\Sigma$-Term in dieser Reihenfolge; denn durch Hinzufügung eines π-Elektrons- bzw. σ-Elektrons entsteht daraus derselbe $^1\Sigma$-Term. Auf allgemeinere Fälle gehen wir nachher ein.

Bei sehr nahen Kernen ist die durch die Trennung der Kerne bedingte Termaufspaltung kleiner als der Abstand der zu gleichen Quantenzahlen $n_\tau\, l_\tau$ der Elektronen im Atom gehörenden Terme mit verschiedenem l und s.

Wenn wir nun den Kernabstand etwas größer werden lassen und gleichzeitig die Kopplung der Elektronen miteinander etwas verringert denken (Kopplung 3b), so wird die energetische Reihenfolge der Elektronenbahnen in erster Linie durch n_τ und l_τ (Atom), in zweiter Linie durch $i_{l\tau}$ und erst in dritter Linie durch i und s bestimmt. Sie kann durch

$$1s\sigma^2\;\; 2s\sigma^2\;\; 2p\sigma^2\;\; 2p\pi^4\;\; 3s\sigma^2\;\; 3p\sigma^2\;\; 3p\pi^4 \ldots \qquad (2)$$

bezeichnet werden, oder auch kurz durch

$$\sigma^2\;\sigma^2\;\sigma^2\;\pi^4\;\sigma^2\;\sigma^2\;\pi^4. \qquad (2')$$

Unsere Aufgabe wird jetzt sein, zu studieren, wie sich bei schrittweise weiter vergrößertem Kernabstand die energetische Reihen-

* Den entsprechenden Grund hat es, daß im Atom die Terme gleicher Hauptquantenzahl die Reihenfolge s, p, d ... haben.

folge der Elektronenbahnen ändert. Zu diesem Zwecke betrachten wir zunächst das Endglied dieser Reihe, wo die Kerne so weit getrennt sind, daß die Lage der Terme schon fast die gleiche ist wie in zwei getrennten Atomen. Nehmen wir zunächst an, daß die beiden Kernladungen gleich sind, so kann die Reihenfolge der Bahnen durch das Schema bezeichnet werden:

Atom I:	$1s$	$1s$	$2s$	$2s$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$3s$	$3s$ ...
Atom II:	$1s$	$1s$	$2s$	$2s$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$3s$	$3s$ ...
Zweizentrensystem:	σ^2	σ^2	σ^2	σ^2		σ^2	σ^2	π^4	π^4		σ^2	σ^2

in irgend einer Reihenfolge

Dies bedeutet: durch schrittweise Zufügung je zweier Elektronen wird jeweils ein Zustand erreicht, der sich wenig von dem unterscheidet, der durch schrittweise Zufügung je eines Elektrons an zwei getrennte Atome erreicht wird und wo jedes Atom in dem der Anzahl seiner Elektronen entsprechenden Grundzustand ist. Die Buchstaben s und p bezeichnen also Quantenzahlen der getrennten Atome; im Zweizentrensystem werden s-Elektronen zu σ-Elektronen und p-Elektronen zu σ- oder π-Elektronen. Die Reihenfolge der 9. bis 20. Bahn ist unsicher, am wahrscheinlichsten ist es, daß zutiefst π-Bahnen kommen, weil bei näherem Kernabstand ja schon an siebenter Stelle solche auftauchen. Wir wollen daher als hypothetische Reihenfolge für sehr großen Kernabstand und gleiche Kerne

$$\sigma^2\,\sigma^2\,\sigma^2\,\sigma^2\,\pi^4\,\sigma^2\,\sigma^2\,\pi^4\,\sigma^2\,\sigma^2 \ldots \qquad (3')$$

annehmen, wo eine π-Bahn an neunter Stelle kommt und nachher σ und π gleichmäßig verteilt sind. Wenn die Ladung der beiden Kerne um e verschieden ist, so werden die beiden ersten Elektronen sicher an den höher geladenen Kern angelagert, das dritte vielleicht an den anderen; im übrigen wird die Reihenfolge sehr von den Kernladungen selbst abhängen. Eine Möglichkeit ist etwa

$1s$	$1s$	$2s$	$2s$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$3s$	$3s$
	$1s$	$1s$	$2s$	$2s$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	
σ^2	σ^2	σ^2	σ,	$\sigma\pi$	in irgend einer Reihenfolge.						

Auch hier sehen wir eine Bevorzugung der σ-Bahnen gegen den Fall 3 b (2'); wir werden auch hier die Reihenfolge (3') als möglich in Betracht ziehen.

Da der Kernabstand hier sehr groß ist, können wir die Elektronenbahnen nicht ohne weiteres mit Hauptquantenzahlen und mit s, p ... in

der oben für das Zweizentrensystem festgelegten Bedeutung bezeichnen. Da es aber zweckmäßig ist, eine Bezeichnung zu haben, die den Zustand eines Elektrons eindeutig angibt, wollen wir auch hier die Elektronen als $1s\sigma$-, $2s\sigma$-, $2p\sigma$-, $2p\pi$- ... Elektronen bezeichnen. Für die Bezeichnung sei maßgebend der Zustand, in den das Zweizentrensystem übergeht, wenn man von der Kopplung der Elektronen miteinander völlig absieht, also jedes Elektron nur an einen (durch Ausschmieren der übrigen entstehenden) achsensymmetrischen Rumpf koppelt. Es sei ausdrücklich betont, daß die so gegebene Zuordnung der Terme bei großem Kernabstand zu den Termen bei kleinem Kernabstand nicht die zu sein braucht, die den adiabatischen Übergang bei den wirklich bestehenden Kopplungsverhältnissen des Zweizentrensystems angibt. Für die Zuordnung, die uns die Bezeichnung liefern soll, betrachten wir also ein Zweizentrensystem mit achsensymmetrischem Kraftfeld und einem einzigen Elektron und untersuchen, wie die Terme bei weit getrennten Kernen in die Terme bei nahen Kernen übergehen; wir beschränken uns auf den Fall gleicher Kerne, wo das Kraftfeld zur Mittelebene zwischen den Kernen symmetrisch ist. Das erste Elektron wird bei unendlich großem Kernabstand als $1s$-Elektron an einen der Kerne gebunden; der entsprechende Term spaltet bei Annäherung der Kerne auf in einen tieferen σ-Term, dessen Eigenfunktion (hier eine Funktion des Ortes im dreidimensionalen Raum) symmetrisch zur Mittelebene ist, und in einen höheren σ-Term, dessen Eigenfunktion antisymmetrisch zur Mittelebene ist*. Bei Zusammenführen der Kerne geht der symmetrische in einen $1s$-Term, der antisymmetrische in einen $2p$-Term über. Im Zweizentrensystem können wir also diese Terme als $1s\sigma$ und $2p\sigma$ bezeichnen. Für die vier ersten Elektronen im Zweizentrensystem mit weit getrennten gleichen Kernen erwarten wir also die energetische Reihenfolge $1s\sigma^2\ 2p\sigma^2$. Jetzt denken wir uns diese vier Elektronen zu einem achsensymmetrischen Rumpf ausgeschmiert und fügen das fünfte hinzu. Bei unendlich weit getrennten Kernen wird es $2s$-Elektron. Der Term spaltet beim Nähern der Kerne auf in einen zur Mittelebene symmetrischen, tieferen σ-Term und in einen zur Mittelebene antisymmetrischen, höheren σ-Term*. Der tiefere wird bei Zusammenführen der Kerne ein s-Term, der höhere ein p-Term. (Ein zur Mittelebene symmetrischer σ-Term kann auch in einen d-Term, allgemeiner in einen mit geradem l übergehen, doch ist in so tiefer Lage

* Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927. Hier ist das System nicht mehr in elliptischen Koordinaten separierbar.

kein d-Term vorhanden; ein zur Mittelebene antisymmetrischer σ-Term geht in einen Term mit ungeradem l über. Man sieht dies sofort ein, wenn man die Symmetrie der Eigenfunktion zur Mittelebene betrachtet, die beim Übergang erhalten bleiben muß.) Damit haben wir $1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 3p\sigma^2$ als Reihenfolge der ersten acht Elektronen im Zweizentrensystem mit sehr weit getrennten gleichen Kernen. Das neunte Elektron kommt nach Ausschmieren der acht ersten bei unendlich weit getrennten Kernen auf eine $2p$-Bahn. Der Term spaltet auf in einen zur Mittelebene symmetrischen σ-Term, antisymmetrischen σ-Term, symmetrischen π-Term und antisymmetrischen π-Term. Der erstgenannte wird $s\sigma$- (oder $d\sigma$-) Term, der nächstgenannte wird $p\sigma$-Term, der drittgenannte wird $p\pi$-Term, der letztgenannte $d\pi$-Term. Wir erhalten also für das 9. bis 20. Elektron $3s\sigma$-, $4p\sigma$-, $2p\pi$-, $3d\pi$-Bahnen; wobei $3s\sigma$ tiefer als $4ps$, $2p\pi$ tiefer als $3d\pi$ liegt. Im Einklang mit (3') betrachten wir die Reihenfolge

$$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 3p\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3s\sigma^2\ 4p\sigma^2\ 3d\pi^4\ 4s\sigma^2\ \ldots \qquad (3)$$

als wahrscheinlich im Zweizentrensystem mit sehr weit getrennten gleichen Kernen. Für ungleiche Kerne läßt sich weniger über die Reihenfolge sagen; für nahezu gleiche Kerne wollen wir (3) als mögliche Reihenfolge mit in Betracht ziehen.

Zwischen die Reihenfolgen (2) und (3) lassen sich andere Anordnungen einschalten, die für mittlere Kernabstände gelten. Bei ihrer Aufstellung beachten wir, daß bei schrittweise vergrößertem Kernabstand zuerst für die innersten Elektronen die Reihenfolge (3) angestrebt wird, nachher auch für die äußeren. Wir wollen dementsprechend für das Folgende die Reihenfolgen

Fall 3b:	$1s\sigma^2$	$2s\sigma^2$	$2p\sigma^2$	$2p\pi^4$	$3s\sigma^2$	$3p\sigma^2$	$3p\pi^4$	$4s\sigma^2$ $(3d\sigma^2\ 3d\pi^4)$
Fall 3c:	$1s\sigma^2$	$2p\sigma^2$	$2s\sigma^2$	$2p\pi^4$	$3p\sigma^2$	$3s\sigma^2$	$3p\pi^4$	$4s\sigma^2$ $(4p\sigma^2\ 3d\pi^4)$
Fall 3d:	$1s\sigma^2$	$2p\sigma^2$	$2s\sigma^2$	$3p\sigma^2$	$2p\pi^4$	$3s\sigma^2\ 4p\sigma^2$	$3p\pi^4$	$4s\sigma^2$ $(3d\pi^4)$
Fall 3e:	$1s\sigma^2$	$2p\sigma^2$	$2s\sigma^2$	$3p\sigma^2$	$2p\pi^4$	$3s\sigma^2\ 4p\sigma^2$	$3d\pi^4$	$4s\sigma^2$ $3p\pi^4$

als möglich in Betracht ziehen. Bis zum senkrechten Strich ist die Reihenfolge jeweils die für sehr weit getrennte Kerne gültige. Natürlich lassen sich noch andere mögliche Reihenfolgen angeben, die sich von diesen in der (immer etwas willkürlichen) Anordnung der höheren Elektronenbahnen unterscheiden. Unsere Schlüsse sollen auch nur ungefähr angeben, wie man zu Deutungen der empirischen Spektren kommen kann, sie bedürfen stets genauer Kontrolle an der Erfahrung.

Für jeden der hier beschriebenen Kopplungsfälle kann man die Mannigfaltigkeit und genähert auch die Lage der tiefen Terme angeben. In erster Näherung ist die Termlage durch die Zahlen $n_\tau\, l_\tau\, i_{l\tau}$ bestimmt, in zweiter Näherung ist zu beachten, daß von den zu gleichen $(n_\tau\, l_\tau\, i_{l\tau})$-Werten gehörenden Termen die mit größerer Multiplizität tiefer liegen. Diese Regel ist zunächst bei Atomen aus dem empirischen Material abgelesen worden; sie läßt sich in der neuen Quantenmechanik begründen, indem man beachtet, daß die Terme größerer Multiplizität im Grenzfall geringer Kopplung zwischen den Elektronen Eigenfunktionen haben, die sich von denen der Terme geringerer Multiplizität dadurch unterscheiden, daß sie Knotenflächen in Gebieten mit kleinem ψ^2 haben (sie sind ja in mehr Elektronen antisymmetrisch).

Die folgenden Tabellen geben einige tiefe Terme des Zweizentrensystems mit 1, 2, 3 ... Elektronen an. Dabei soll Kopplungsfall 1 und 2 angenähert erfüllt sein; im übrigen sind die Fälle 3a, 3b, 3c und 3d berücksichtigt.

Tabelle 2a.

Zahl der Elektronen	Terme			Molekeln
	3a	3b	3c	
1	$2\begin{cases}\sigma\ {}^2\Sigma\\ \pi\ {}^2\Pi\\ \sigma\ {}^2\Sigma\end{cases}$ $1\quad \sigma\ {}^2\Sigma$	wie 3a	wie 3b	H_2^+
2	$1s\,2p\,{}^1P\begin{cases}{}^1\Pi\\ {}^1\Sigma\end{cases}$ $1s\,2p\,{}^3P\begin{cases}{}^3\Pi\\ {}^3\Sigma\end{cases}$ $1s\,2s\ {}^1S\ {}^1\Sigma$ $1s\,2s\ {}^3S\ {}^3\Sigma$ $1s^2\quad {}^1S\ {}^1\Sigma$	$1s\sigma\,2p\pi\begin{cases}{}^1\Pi\\ {}^3\Pi\end{cases}$ $1s\sigma\,2p\sigma\begin{cases}{}^1\Sigma\\ {}^3\Sigma\end{cases}$ $1s\sigma\,2s\sigma\begin{cases}{}^1\Sigma\\ {}^3\Sigma\end{cases}$ $1s\sigma^2\quad {}^1\Sigma$	$1s\sigma\,2p\pi\begin{cases}{}^1\Pi\\ {}^3\Pi\end{cases}$ $1s\sigma\,2s\sigma\begin{cases}{}^1\Sigma\\ {}^3\Sigma\end{cases}$ $1s\sigma\,2p\sigma\begin{cases}{}^1\Sigma\\ {}^3\Sigma\end{cases}$ $1s\sigma^2\quad {}^1\Sigma$	H_2
3	$1s^2\,2p\,{}^2P\begin{cases}{}^2\Pi\\ {}^2\Sigma\end{cases}$ $1s^2\,2s\,{}^2S\ {}^2\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\pi\ {}^2\Pi$ $1s\sigma^2\,2p\sigma\ {}^2\Sigma$ $1s\sigma^2\,2s\sigma\ {}^2\Sigma$	$1s\sigma^2\,2s\sigma\ {}^2\Sigma$ $1s\sigma\ \ 2p\sigma^2\ {}^2\Sigma$ $1s\sigma^2\,2p\sigma\ {}^2\Sigma$	

Bei dem $1s\sigma\ 2p\sigma^2\ {}^2\Sigma$-Term mit drei Elektronen tritt ein für das Zweizentrensystem charakteristischer Fall auf. Für großen Abstand der Kerne unterscheiden sich die Terme nicht mehr viel von Termen zweier getrennter Atome. Bei ungleichen, aber nicht sehr verschieden geladenen Kernen ergeben $1s^2 + 1s$ und $1s + 1s^2$ die tiefsten Terme, bei gleichen Kernen fallen sie zusammen. Die beiden in Tabelle 2a angegebenen Terme $1s\sigma\ 2p\sigma^2$ und $1s\sigma^2\ 2p\sigma$ gehen (wenn nicht besonders ausgefallene Kopplungsverhältnisse vorliegen) in diese über. Es kann

also vorkommen, daß diese Terme nahe beieinander liegen, d. h. daß es leichter ist, vom Grundzustand $1s\sigma^2\ 2p\sigma$ ein $1s\sigma$-Elektron auf eine $2p\sigma$-Bahn zu heben, als das $2p\sigma$-Elektron anzuregen. Wegen der stärkeren Unterteilung der einzelnen Elektronenschalen (als beim Atom) und dem Wechsel in der energetischen Reihenfolge der Schalen bei Änderung des Kernabstandes treten solche Fälle, wo fester gebundene Elektronen leichter oder ungefähr ebenso leicht anzuregen sind als lockerer gebundene, häufig auf, d. h. die Termmannigfaltigkeit des Zweizentrensystems oder der Molekeln ist von einer Verwickeltheit, die eine gewisse Ähnlichkeit hat mit der, die bei Sc- bis Ni-Atomen auftritt.

Tabelle 2b.

Zahl der Elektronen	Terme				Molekeln
	3a	3b	3c	3d	
4	$1s^2\,2s\,2p\,{}^1P$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^1\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma\,2p\pi$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^3\Pi\end{cases}$	$1s\sigma^2\ 2p\sigma\,2p\pi$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^3\Pi\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2p\sigma\,3p\sigma$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^3\Sigma\end{cases}$	LiH
	$1s^2\,2s\,2p\,{}^3P$ $\begin{cases}{}^3\Pi\\{}^3\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma\,2p\sigma$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^3\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\ 2p\sigma\ 2s\sigma$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^3\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2p\sigma\,2s\sigma$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^3\Sigma\end{cases}$	
	$1s^2\,2s^2\ \ {}^1S\ \ {}^1\Sigma$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\ \ {}^1\Sigma$	$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ \ {}^1\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\ \ {}^1\Sigma$	
5	$1s^2\,2s^2\,3s\,{}^2S\ \ {}^2\Sigma$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,3s\sigma\ \ {}^2\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,3p\sigma\ \ {}^2\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2p\pi\ \ {}^2\Pi$	BeH
	$1s^2\,2s^2\,2p\,{}^2P$ $\begin{cases}{}^2\Pi\\{}^2\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\pi\ \ {}^2\Pi$ $1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\sigma\ \ {}^2\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,3p\pi\ \ {}^2\Pi$ $1s\sigma^2\,2p\sigma^2\ 2s\sigma\ \ {}^2\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,3p\sigma\ \ {}^2\Sigma$ $1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma\ \ {}^2\Sigma$	
6	$1s^2\,2s^2\,2p\,3s\,{}^1P$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^1\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\pi$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^3\Pi\end{cases}$ $3s\sigma$			Li_2,
	$1s^2\,2s^2\,2p\,3s\,{}^3P$ $\begin{cases}{}^3\Pi\\{}^3\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\sigma$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^3\Sigma\end{cases}$ $3s\sigma$	$1s\sigma^2\ 2p\,\sigma^2\ 2p\pi^2$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^1\Delta\\{}^3\Sigma\end{cases}$		BH
	$1s^2\,2s^2\,2p^2\ \ {}^1S\ {}^1\Sigma$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\pi^2$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^1\Delta\\{}^3\Sigma\end{cases}$		$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,3p\sigma^2\ \ {}^1\Sigma$	
	$1s^2\,2s^2\,2p^2\ \ {}^1D$ $\begin{cases}{}^1\Delta\\{}^1\Pi\\{}^1\Sigma\end{cases}$		$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma\,3p\sigma$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^3\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma\,2p\pi$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^3\Pi\end{cases}$	
	$1s^2\,2s^2\,2p^2\ \ {}^3P$ $\begin{cases}{}^3\Sigma\\{}^3\Pi\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\sigma\pi$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^3\Pi\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma\,2p\pi$ $\begin{cases}{}^1\Pi\\{}^3\Pi\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma\,3p\sigma$ $\begin{cases}{}^1\Sigma\\{}^3\Sigma\end{cases}$	
		$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\sigma^2\ \ {}^1\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma^2\ \ {}^1\Sigma$	$1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma^2\ \ {}^1\Sigma$	
7	$1s^2\,2s^2\,2p^3\ {}^2P$ $\begin{cases}{}^2\Pi\\{}^2\Sigma\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\pi^3\ \ {}^2\Pi$			C H
	$1s^2\,2s^2\,2p^3\ {}^2D$ $\begin{cases}{}^2\Sigma\\{}^2\Delta\\{}^2\Pi\end{cases}$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2$ $\begin{cases}{}^2\Sigma\\{}^2\Sigma\\{}^2\Delta\\{}^4\Sigma\end{cases}$ $2p\sigma\pi^2$	$\ldots\ 2s\sigma\,2p\pi^2$ $\begin{cases}{}^2\Sigma\\{}^2\Delta\\{}^2\Sigma\\{}^4\Sigma\end{cases}$		
			$\ldots\ 2s\sigma^2\,3p\sigma\ \ {}^2\Sigma$	$\ldots\ 2s\sigma\ 3p\sigma^2\ \ {}^2\Sigma$	
	$1s^2\,2s^2\,2p^3\ {}^4S\ \ {}^4\Sigma$	$1s\sigma^2\,2s\sigma^2\,2p\sigma^2\pi\ {}^2\Pi$	$\ldots\ 2s\sigma^2\,2p\pi\ \ {}^2\Pi$	$\ldots\ 2s\sigma^2\,2p\pi\ \ {}^2\Pi$	
				$\ldots\ 2s\sigma^2\,3p\sigma\ \ {}^2\Sigma$	

In der folgenden Tabelle 3 sind die Grundterme der Gebilde mit 1 bis 18 Elektronen zusammengestellt.

Abgesehen von dem Falle ganz naher Kerne, der sich wenig vom Atom unterscheidet, sind die Grundterme im Zweizentrensystem einfacherer Natur als im Atom. An Stelle der Grundterme

$$^2S\ {}^1S\ {}^2P(n)\ {}^3P(n)\ {}^4S\ {}^3P(i)\ {}^2P(i)\ {}^1S$$

Tabelle 3.

Zahl der Elektronen	Grundterme				Molekeln
	3a	3b	3c	3d	
1	$1\sigma\ ^2\Sigma$		—	—	H_2^+
2	$1s^2\ ^1S\ \sigma^2\ ^1\Sigma$		—	—	H_2
3	$1s^2\ 2s\ ^2S\ \sigma^2\sigma\ ^2\Sigma$		$1s\sigma^2\ 2p\sigma\ ^2\Sigma$	—	
4	$1s^2\ 2s^2\ ^1S\ \sigma^2\sigma^2\ ^1\Sigma$		$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ ^1\Sigma$	—	Li H
5	$1s^2\ 2s^2\ 2p\ ^2P\ \sigma^2\sigma^2\sigma\ ^2\Sigma$		$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma\ ^2\Sigma$	—	Be H
6	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ ^3P\ \ ^3\Pi(n)$	$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ \ ^1\Sigma$		—	B H, Li_2
7	$1s^2\ 2s^2\ 2p^3\ ^4S\ \ ^4\Sigma$	$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\pi\ ^2\Pi(n)$		$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 3p\sigma\ ^2\Sigma$	C H
8	$1s^2\ 2s^2\ 2p^4\ ^3P\ \sigma^2\sigma^2\sigma^2\pi^2\ \ ^3\Sigma$			$\ldots\ 3p\sigma^2\ ^1\Sigma$	N H
9	$1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ ^2P\ \sigma^2\sigma^2\sigma^2\pi^3\ \ ^2\Pi(i)$			$\ldots\ 3p\sigma^2\ 2p\pi\ \ ^2\Pi(n)$	O H
10	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ ^1S\ \sigma^2\sigma^2\sigma^2\pi^4\ \ ^1\Sigma$			$\ldots\ 3p\sigma^2\ 2p\pi^2\ \ ^3\Sigma$	H F
11	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s\ ^2S\ \sigma^2\sigma^2\sigma^2\pi^4\sigma\ ^2\Sigma$		$1s\sigma^2 2p\sigma^2 2s\sigma^2 2p\pi^4 3p\sigma^2\Sigma$	$\ldots\ 3p\sigma^2\ 2p\pi^3\ \Pi^2(i)$	
12	$\ldots\ 3s^2\ \ ^1S\ \ldots\ \sigma^2\ \ ^1\Sigma$		$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3p\sigma^2\ ^1\Sigma$		Li F, Be O
13	$\ldots\ 3s^2\ 3p\ ^2P\ \ldots\ \sigma^2\sigma\ ^2\Sigma$		$1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3p\sigma^2\ 3s\sigma\ ^2\Sigma$		B O, C N, CO^+, N_2^+
14	$\ldots\ 3s^2\ 3p^2\ ^3P\ \ ^3\Pi(n)$	$\ldots\ 3s\sigma^2\ 3p\sigma^2\ \ ^1\Sigma$			C O, N_2
15	$\ldots\ 3s^2\ 3p^3\ ^4S\ \ ^4\Sigma$	$\ldots\ 3s\sigma^2\ 3p\sigma^2\pi\ \ ^2\Pi(n)$		$\ldots\ 3p\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3s\sigma^2\ 4p\sigma\ ^2\Sigma$	N O, O_2^+
16	$\ldots\ 3s^2\ 3p^4\ ^3P\ \ldots\ \sigma^2\sigma^2\pi^2\ \ ^3\Sigma$			$\ldots\ 3p\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3s\sigma^2\ 4p\sigma^2\ ^1\Sigma$	O_2
17	$\ldots\ 3s^2\ 3p^5\ ^2P\ \ldots\ \sigma^2\sigma^2\pi^3\ \ ^2\Pi(i)$			$\ldots\ 4p\sigma^2\ 3p\pi^4\ ^2\Pi(n)$	
18	$\ldots\ 3s^2\ 3p^6\ ^1S\ \ldots\ \sigma^2\sigma^2\pi^4\ \ ^1\Sigma$			$\ldots\ 4p\sigma^2\ 3p\pi^2\ ^3\Sigma$	F_2

in einer Achterperiode beim Atom treten hier die Grundterme

$$^2\Sigma\ ^1\Sigma\ ^2\Sigma\ ^1\Sigma\ ^2\Pi(n)\ ^3\Sigma\ ^2\Pi(i)\ ^1\Sigma$$

auf. Damit hängt zusammen, daß fast alle Molekeln mit gerader Elektronenzahl diamagnetisch sind. Der einzige der genannten Terme gerader Elektronenzahl, der nicht $^1\Sigma$ ist, ist $^3\Sigma$. Einen solchen Grundterm scheint O_2 zu haben*.

Die Kopplungsfälle 3a und 3b kann man so auffassen, als läge um die Kerne eine K-Schale von zwei Elektronen, eine dreifach unterteilte L-Schale von acht Elektronen, eine dreifach unterteilte M-Schale von acht Elektronen usw. Im Kopplungsfall 3d hat gewissermaßen jeder Kern eine K-Schale von zwei Elektronen, darum liegt eine gemeinsame dreifach unterteilte L-Schale (wir müssen hier $2\,s\sigma, 3\,p\sigma, 2\,p\pi$ zählen) usw. Natürlich liegt keine Diskontinuität zwischen diesen Kopplungsfällen**.

Bei Zweizentrensystemen, die einen H-Kern enthalten, also Hydriden XH entsprechen, kommen wohl nur die Kopplungsfälle 3a und 3b in Frage, da der H-Kern nicht zwei Elektronen fest binden kann. Wir können also für die Grundterme von LiH, BeH ... OH, FH die in Tabelle 4 angegebenen Grundterme mit einiger Sicherheit voraussagen:

Tabelle 4.

Molekeln	LiH	BeH	BH	CH	NH	OH	FH
Grundterm . .	$^1\Sigma$	$^2\Sigma$	$^1\Sigma$	$^2\Pi(n)$	$^3\Sigma$	$^2\Pi(i)$	$^1\Sigma$

Beobachtet ist im AlH, das dem BH analog sein dürfte, ein tiefer $^1\Sigma$-Term*** und im CH ein tiefer $^2\Pi(n)$-Term****. Hulthén und Nakamura† deuten die β-Banden des Ammoniaks als $^3\Pi \to {}^3\Sigma$-Übergang und schreiben sie dem NH zu, NH hat also einen tiefen $^3\Sigma$-Term. In OH kennt man†† einen $^2\Sigma \to {}^2\Pi(i)$-Übergang, also einen tiefen $^2\Pi(i)$-Term. Die gefundenen tiefen Terme haben durchweg denselben Charakter wie die vorausgesagten Grundterme; natürlich ist damit noch nicht sicher, daß sie wirklich die Grundterme sind.

* Über Para- und Diamagnetismus von Molekeln (insbesondere auch O_2 und NO) vgl. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587, 1928.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927.

*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 1202, 1926.

**** Derselbe, ebenda **30**, 785, 1927.

† E. Hulthén und S. Nakamura, Nature **119**, 235, 1927.

†† R. S. Mulliken, Phys. Rev. **31**, 310, 1928.

Bei anderen Molekeln kann 3b oder 3c oder 3d die bessere Annäherung an die Wirklichkeit sein. Soweit die Grundterme der entsprechenden Molekeln bekannt sind, kann man zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden. Der Grundterm $^2\Sigma$ von BO, CN, CO^+, N_2^+ erlaubt keine Entscheidung, der Grundterm $^1\Sigma$ von CO und N_2 ebensowenig, der Grundterm $^2\Pi(n)$ von NO ist nur mit 3b und 3c verträglich, ebenso der Grundterm $^3\Sigma$ von O_2*. Bei F_2 wäre die magnetische Suszeptibilität ein Kriterium; sie scheint aber nur bei Cl_2 ($Br_{fl.}$ und $J_{fl.}$) bekannt zu sein, diese drei sind diamagnetisch**, was für einen $^1\Sigma$-Term des Cl_2 spricht. Wo eine Entscheidung möglich ist, fällt sie also zuungunsten von 3d. Wir sprechen also die Vermutung aus: Bei Molekeln aus leichten Atomen werden die Elektronen in der Reihenfolge

$$1s\sigma^2\ \underbrace{2s\sigma^2\ 2p\sigma^2}_{\text{oder umgekehrt}}\ 2p\pi^4\ \underbrace{3s\sigma^2\ 3p\sigma^2}_{\text{oder umgekehrt}}\ 3p\pi^4\ 4s\sigma^2\ \ldots$$

gebunden.

Es ist zu beachten, daß es keine andere plausible Annahme gibt, die den $^2\Pi(n)$-Grundterm von NO liefert; denn er bedeutet ein π-Elektron außer den abgeschlossenen Schalen, und für diese Schalen mit 14 Elektronen kommt nur

$$(\sigma^2)^5\pi^4$$

in Frage.

Der Diamagnetismus von Cl_2 erlaubt keinen eindeutigen Schluß auf die Elektronenbahnen. Bei sehr nahen Kernen und 34 Elektronen gibt

$$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\pi^4\ 3s\sigma^2\ 3p\sigma^2\pi^4\ 4s\sigma^2\ 3d\sigma^2\pi^4\delta^4\ 4p\sigma^2\pi^2\ ^3\Sigma$$

den Grundzustand. Im Cl_2 ist also sicher der Abstand der Kerne groß gegen die Bahnen der inneren Elektronen. Diamagnetische Zustände dieser Art sind

$$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\pi^4\ 3s\sigma^2\ 3p\sigma^2\pi^4\ 4s\sigma^2\ 4p\sigma^2\ 3d\sigma^2\pi^4\delta^4\ 5p\sigma^2\ ^1\Sigma,$$
$$\ldots\ 3d\sigma^2\pi^4\ 5p\sigma^2\ 4d\pi^4\ ^1\Sigma.$$

Wir betrachten noch einmal den Fall sehr weit getrennter Kerne und untersuchen, was für Terme aus einem bestimmten Quantenzustand der getrennten Gebilde entstehen. Wenn wir nur auf die Mannigfaltigkeit der Terme achten, die durch Nähern der Kerne zweier vorher getrennter Atome oder Ionen aus einem bestimmten Quantenzustand entstehen, so stimmt sie überein mit der der Terme, die durch

* Vgl. J. H. van Vleck, l. c. Die Bandenanalyse von W. Ossenbrüggen (ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928) gibt kein eindeutiges Ergebnis.

** Landolt-Börnsteins Tabellen.

Zufügung neuer Elektronen mit vorgegebenem l_r, l und s an ein Atom in bestimmtem Quantenzustand und durch Einschalten eines elektrischen Feldes entstehen. Wir können also das Ergebnis aus der Lehre von der Mannigfaltigkeit der Atomterme entnehmen. Insbesonders, da die Ergebnisse der Quantenmechanik übereinstimmen mit denen der korrespondenzmäßigen Beschreibung der Zustände mit Hilfe der Zusammensetzung von Drehimpulsvektoren, so dürfen wir die letztere zur Ableitung der Termmannigfaltigkeit benutzen. Die Vektorbetrachtung läßt uns allerdings im Stich, wenn wir die Symmetrieeigenschaften der Terme in bezug auf die Kernachse* oder (nur bei gleichen Kernen) die Mittelebene zwischen den Kernen untersuchen wollen. Die Lage der Terme in dem durch Zusammenführen von zwei Atomen entstehenden Zweizentrensystem ist wesentlich bedingt durch die neu hinzukommende Wechselwirkung zwischen Elektronen, die bisher verschiedenen Atomen angehörten. Ausdrücke für diese Wechselwirkungsenergien hat Heitler** für einen einfachen und London*** für den allgemeinen Fall angegeben. Die Zahlenwerte dieser Ausdrücke sind nicht leicht zu berechnen. Da die Ausdrücke aber denen analog sind, die man erhält, wenn man einem Atom neue Elektronen zufügt, können wir die aus den empirischen Atomspektren abgelesenen Regeln benutzen****.

Wenn beide Atome in ^1S-Zuständen sind, also nur Elektronen in abgeschlossenen Schalen haben, entsteht durch Zusammenführen ein $^1\Sigma$-Zustand.

Wenn eines der Atome ein einziges Elektron in einer nicht abgeschlossenen Schale hat, und das zweite in einem beliebigen Zustand ist, dann entspricht die Behandlung des Zweizentrensystems dem Übergang von einem Atomion zum Atom durch Hinzufügung eines Elektrons. Aus einem Term (L, S) des Ions entstehen durch Hinzufügung eines Elektrons $(l, s = \frac{1}{2})$ die Terme mit $S - \frac{1}{2}$ und $S + \frac{1}{2}$, $|L - l|$, $|L - l| + 1 \ldots L + l$. Wenn das l des neu hinzukommenden Elektrons mit keinem der l der im Ion auf nicht abgeschlossenen Bahnen vorhandenen Elektronen übereinstimmt, so rücken die Terme mit

---

* Auf die Bedeutung dieser Symmetrie für Molekeln hat zuerst R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1928, hingewiesen. Die Art der beiden hier genannten Symmetrien für jeden vorkommenden Fall gibt die neue Arbeit von E. Wigner und E. E. Witmer.

** W. Heitler, ZS. f. Phys. **47**, 835, 1928.

*** F. London, ebenda **50**, 437, 1928.

**** Vgl. z. B. F. Hund, Linienspektren. Berlin 1927.

größerem s (hier $S + \frac{1}{2}$) tiefer als die mit kleinerem s ($S - \frac{1}{2}$); außerdem kommen im allgemeinen die Terme mit größerem l tiefer zu liegen als die mit kleinerem l. Fügen wir z. B. einem $np\,^2P$-Term eines Ions ein d-Elektron hinzu, so entstehen $pd\ ^3F$-, ^3D-, ^3P-, ^1F-, ^1D-, ^1P-Terme im allgemeinen in dieser Reihenfolge. Wenn das l des neu hinzukommenden Elektrons in einer nicht abgeschlossenen Schale des Ions vorhanden ist, werden die Terme tiefer rücken, bei denen das neue Elektron dieselbe Hauptquantenzahl erhält wie diese Schale. Z. B. fügen wir einem $ns\,^2S$-Term eines Ions ein s-Elektron hinzu, so gibt es einen tiefen $nsns\ ^1S$-Term und einen höheren $ns(n+1)s\ ^3S$-Term. Fügen wir einem $np\,^2P$-Term eines Ions ein p-Elektron zu, so gibt es tiefe $npnp\ ^3P$-, ^1D-, ^1S-Terme in dieser Reihenfolge und höhere $np(n+1)p\ ^3D$-, ^3S-, ^1P-Terme.

Analoges erhalten wir für das Zweizentrensystem. Da das i_l des Elektrons im ersten Atom wegen $i_l \leqq l$ immer mit dem i_l eines äußeren Elektrons im zweiten Atom übereinstimmen kann, kommt nur der zweitgenannte Fall in Betracht. Beim Zusammenführen der beiden Atome erhalten wir dann eine tiefere Termgruppe, wo das eine äußere Elektron vom ersten Atom mit den äußeren Elektronen vom zweiten Atom auf die gleiche Quantenbahn kommt, und eine höhere Gruppe, wo es auf eine andere Quantenbahn kommt. Wenn z. B. beide Atome in einem $s\,^2S$-Zustand sind, so entstehen die Zustände $\sigma^2\,^1\Sigma$ und $\sigma\sigma\,^3\Sigma$ des Zweizentrenproblems; im ersten gehören beide Elektronen der gleichen Schale an, im zweiten Falle nicht. Wir erwarten, daß $^1\Sigma$ tiefer liegt als $^3\Sigma$; im Grundzustand werden also die beiden Elektronen zu äquivalenten Elektronen und in der Eigenfunktion symmetrisch verknüpft. Wenn ein Atom in einem $p\,^2P$-Zustand, das andere in einem $s\,^2S$-Zustand ist, so entstehen die Terme $\sigma^2\,^1\Sigma$, $\sigma\sigma\,^3\Sigma$, $\sigma\pi\,^3\Pi\,^1\Pi$. $^1\Sigma$ dürfte der Grundterm sein. Diesen Sachverhalt sieht London als quantenmechanisches Abbild der Valenzbetätigung an: eine Valenz wird abgesättigt, wenn ein äußeres Elektron eines Atoms und ein äußeres Elektron eines anderen Atoms symmetrisch verknüpft werden. Die Tatsache, daß auch mehr als zwei Elektronen äquivalent sein können (z. B. π-Elektronen), ist nun verantwortlich dafür, daß der energetisch tiefste Zustand im Zweizentrensystem mit gerader Elektronenzahl nicht immer ein $^1\Sigma$-Zustand ist, oder (wenn man die Valenz wie London deutet) daß eine vorhandene Valenz nicht immer abgesättigt wird. Wenn z. B. zwei Atome im $p\,^2P$-Zustand zusammentreten, so entstehen die tiefen Terme $\sigma^2\,^1\Sigma$ und $\pi^2\,^3\Sigma$ und die höheren Terme $\sigma\sigma\,^3\Sigma$, $\sigma\pi\,^3\Pi\,^1\Pi$,

$\pi\pi\ {}^1\Sigma\ {}^1\Delta$. Ob ${}^1\Sigma$ oder ${}^3\Sigma$ der Grundterm wird, hängt von den übrigen Kopplungsverhältnissen ab (vgl. Tabelle 3, Fall mit zehn Elektronen).

Im allgemeinen Falle, wo jedes der beiden zusammentretenden Atome mehrere äußere (d. h. nicht abgeschlossene Schalen bildende) Elektronen hat, können wir ebenfalls sagen, daß diejenigen unter den Termen tiefer liegen, bei denen möglichst viel Elektronen in tiefen Quantenbahnen sind, d. h. wenn möglichst viel Elektronen, die vorher verschiedenen Atomen angehörten, äquivalent werden. Wenn z. B. zwei O-Atome im $p^4\,{}^3P$-Zustand zusammentreten, so entstehen die Terme Σ, Σ, Σ, Π, Π, Δ im Dublett- und Quartettsystem. Nach Tabelle 3 ist für nahe Kerne ${}^3\Sigma$ der Grundzustand.

Termschemata. Die große Zahl und der verhältnismäßig kleine Abstand der Terme des Zweizentrensystems verbietet im allgemeinen eine auch nur qualitativ genaue Vorhersage der Lage der Terme bei Zweizentrensystem und Molekel.

Am ehesten ist sie möglich, wenn der eine der Kerne nur einfach geladen ist (also in dem Falle, der den Hydriden entspricht). Wir dürfen uns dann auf Kopplungsfall 3a und 3b beschränken (für die Molekeln kommt 3b in Betracht). Im folgenden wollen wir die Hauptübergänge betrachten, das sind die Übergänge von den tiefsten mit dem Grundterm kombinierenden Termen zu diesem. Dabei ist zu beachten, daß im Zweizentrenproblem mit zwei Kernen i_l sich nur um ± 1 oder 0 ändern kann. Bei schwacher Kopplung der Elektronen miteinander gilt noch, daß nur ein Elektron springt und für dieses $\Delta i_{l_\tau} = 0$ oder ± 1 ist; bei der wirklich vorliegenden Kopplung dürfen wir annehmen, daß Kombinationen, die dieser Regel widersprechen, nur schwach sind. Außerdem sind Kombinationen, bei denen sich s ändert, ebenfalls schwach (besonders bei leichten Kernen).

Tabelle 5 gibt die so bestimmten Hauptkombinationen. Es ist angegeben die Kombination des Grundterms mit dem nächst höheren mit ihm kombinierenden und mit dem nächst höheren mit gleicher Multiplizität. Kombinationen zwischen Termen verschiedener Multiplizität sind in [] gesetzt.

Die recht gute Übereinstimmung der empirisch bekannten Übergänge mit den theoretisch erwarteten Hauptübergängen legt die Vermutung nahe, daß die empirisch gefundenen Übergänge wirklich die Übergänge von einem tiefen Zustand zum Grundzustand sind.

Die Verhältnisse bei CH seien noch an der Fig. 1 erläutert.

Tabelle 5.

Zahl der Elektronen	Molekeln	Hauptkombinationen	Empirische Kombinationen
4	Li H	$[2p\sigma\,{}^3\Sigma \to 2s\sigma\,{}^1\Sigma]$ $2p\sigma\,{}^1\Sigma \to 2s\sigma\,{}^1\Sigma$	
5	Be H	$2p\pi\,{}^2\Pi(n) \to 2p\sigma\,{}^2\Sigma$ $3s\sigma\,{}^2\Sigma \to 2p\sigma\,{}^2\Sigma$	${}^2\Pi \to {}^2\Sigma$ bei Ca H, Zn H, Cd H, Hg H ${}^2\Sigma \to {}^2\Sigma$ bei Ca H
6	B H	$[2p\sigma\pi^3\Pi(n) \to 2p\sigma^2\,{}^1\Sigma]$ $2p\sigma\pi\,{}^1\Pi \to 2p\sigma^2\,{}^1\Sigma$	${}^1\Pi \to {}^1\Sigma$ bei Al H
7	C H	$[2p\sigma\pi^2\,{}^4\Sigma \to 2p\sigma^2\pi\,{}^2\Pi(n)]$ $2p\sigma\pi^2\,{}^2\Delta \to 2p\sigma^2\pi\,{}^2\Pi(n)$ $2p\sigma\pi^2\,{}^2\Sigma \to 2p\sigma^2\pi\,{}^2\Pi(n)$	${}^2\Delta\,(i\ \mathrm{eng}) \to {}^2\Pi(n)$ ${}^2\Sigma \to {}^2\Pi(n)$
8	N H	$[2p\sigma^2\pi^2\,{}^1\Sigma \to 2p\sigma^2\pi^2\,{}^3\Sigma]$ $2p\sigma\pi^3\,{}^3\Pi(i) \to 2p\sigma^2\pi^2\,{}^3\Sigma$	${}^3\Pi \to {}^3\Sigma$
9	O H	$2p\sigma\pi^4\,{}^2\Sigma \to 2p\sigma^2\pi^3\,{}^2\Pi(i)$	${}^2\Sigma \to {}^2\Pi(i)$
10	F H	$[2p\sigma^2\pi^3 3s\sigma^3\Pi(i) \to 2p\sigma^2\pi^4\,{}^1\Sigma]$ $2p\sigma^2\pi^3 3s\sigma\,{}^1\Pi \to 2p\sigma^2\pi^4\,{}^1\Sigma$	

Im Zweizentrensystem, dessen beide Zentren (Kerne) höhere Ladungen als 1 tragen, sind die Terme verwickelter, weil wir sowohl Kopplungsfall 3b wie auch Kopplungsfälle 3c und 3d betrachten müssen. Zur Behandlung dieser Fälle ist es wichtig zu wissen, wie die Termlage

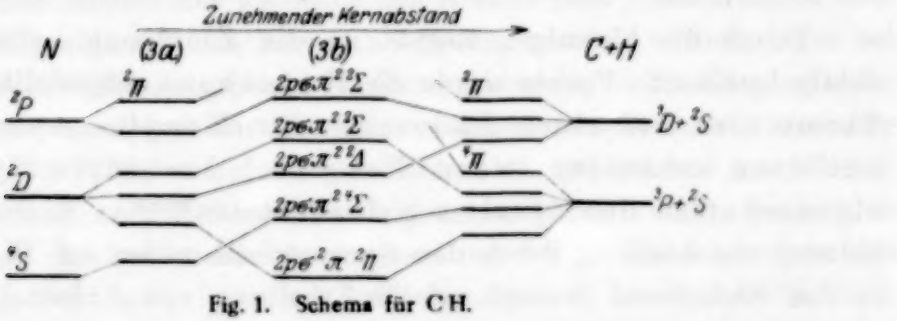


Fig. 1. Schema für C H.

sich beim Übergang von 3b zu 3c und 3d ändert, insbesondere in welche Terme von 3c oder 3d ein bestimmter Term von 3b übergeht. Solche Zuordnungsfragen spielen auch in der Systematik der Atomterme eine große Rolle*; auch für die Molekel ist schon früher darauf eingegangen. Die Schwierigkeit beruht darauf, daß die Zuordnung der Terme eines Kopplungsfalles zu denen eines anderen davon abhängen kann,

* Z. B. bei der Zuordnung der Terme im schwachen und starken Magnetfeld oder der Multiplettkomponenten zu Seriengrenzen.

wie der Übergang erfolgt, d. h. welche Kopplungsfälle dazwischen durchschritten werden.

Für die Terme des Zweizentrensystems läßt sich im allgemeinsten Falle sagen, daß bei der Zuordnung die Zahl i erhalten bleiben muß. Wenn der Einfluß von s auf die Termwerte nur sehr klein ist, laufen die Terme bei Änderung der Kopplungsverhältnisse so, als ginge ein Term mit bestimmtem i_l und s in einen mit gleichem i_l und s über*. Wir wollen dies im folgenden voraussetzen und nur Terme mit gleicher Multiplizität und nur Σ- mit Σ-, Π- mit Π- ... Termen verbinden. Für den Fall, daß die einzelnen Elektronen wenig miteinander gekoppelt sind, hat es Sinn, i_{l_z} ungeändert zu lassen; im wirklichen Kopplungsfall braucht dies aber nicht zu gelten. Auf jeden Fall muß aber die (früher von mir übersehene) Symmetrie der Eigenfunktionen zu einer Ebene durch die beiden Kerne** bei der Zuordnung gewahrt bleiben. Π-, Δ- ... Terme sind entartet und stets aus einem symmetrischen und antisymmetrischen Term zusammensetzbar; bei der Zuordnung dieser Terme brauchen wir auf die genannte Symmetrie nicht zu achten. Σ-Terme können symmetrisch und antisymmetrisch sein, die letzteren wollen wir (nach Wigner und Witmer) mit Σ' bezeichnen. Die Ableitung der von Wigner und Witmer angegebenen Regel***, ob ein Term Σ- oder Σ'-Term ist, scheint mit einfachen anschaulichen Mitteln nicht möglich zu sein. Unter den Termen, die im folgenden vorkommen, sind Σ'-Terme sehr selten.

Durch die bisherigen Regeln ist die Zuordnung keineswegs eindeutig bestimmt. Früher wurde die Hypothese aufgestellt, daß zwei Terme sich bei einer Änderung der Kopplungsverhältnisse nur dann schneiden, wenn dies durch besondere Symmetrieeigenschaften des Systems gefordert ist****, z. B. durch die Erhaltung von i_l und s, durch den Symmetriecharakter der Eigenfunktion in den Elektronen (kommt auf die Erhaltung von s hinaus), durch die $\Sigma\Sigma'$-Symmetrie und durch den Symmetriecharakter der Eigenfunktion in den Kernen (nur bei gleichen Kernen). Diese Hypothese wollen wir auch hier als Arbeitshypothese benutzen. Bei ungleichen Kernen ver-

---

* Vgl. jedoch das bei F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927, besonders S. 100 bis 102 Gesagte.

** Kronigs β-Symmetrie.

*** Ein aus einem Atomterm $l_1 l_2 \ldots l$ durch Teilung des Kernes entstehender Zweizentrensystemterm mit $i_l = 0$ ist ein Σ-Term, wenn $l + \Sigma l_z$ gerade ist, ein Σ'-Term, wenn $l + \Sigma l_z$ ungerade ist.

**** F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 92, 1927.

binden wir also $^1\Sigma$ mit $^1\Sigma$, $^1\Sigma'$ mit $^1\Sigma'$, $^1\Pi$ mit $^1\Pi$ ..., $^2\Sigma$ mit $^2\Sigma$, $^2\Sigma'$ mit $^2\Sigma'$, $^2\Pi$ mit $^2\Pi$ ... und machen sonst keine Überschneidungen.

Bei gleichen Kernen ist noch folgendes zu berücksichtigen. In Atomspektren gilt bekanntlich die Russell-Laportesche Auswahlregel: die Terme zerfallen in zwei Klassen, es kombinieren nur Terme verschiedener Klassen miteinander. In der einen Klasse ist Σl_τ gerade („gerade Terme"), in der anderen ist Σl_τ ungerade („ungerade Terme"). Nach Wigner* ändern sich die Eigenfunktionen durch eine Spiegelung am Nullpunkt des Koordinatenraumes bei den geraden Termen nicht; bei den ungeraden Termen werden sie mit -1 multipliziert. Aus dieser Eigenschaft folgt die oben genannte Kombinationsregel. Die Wignersche Einteilung gilt nun ganz allgemein für freie Systeme, also auch für Molekeln. Für die Terme im Zweizentrensystem braucht sie nicht zu gelten; wir können aber beweisen, daß eine analoge Regel im Falle gleicher Kerne gilt.

Im Grenzfall verschwindender Kopplung zwischen den einzelnen Elektronen sind die Eigenfunktionen Produkte (oder Linearkombinationen von Produkten) von Funktionen der drei Raumkoordinaten; jedem Elektron entspricht ein Faktor. Ein solcher Faktor, der einem $s\sigma$-Elektron entspricht, also einem Elektron in einem Zustand, der beim Zusammenführen der Kerne in einen s-Zustand übergeht, ist symmetrisch zur Kernachse und zur Mittelebene zwischen den Kernen (alle Knotenflächen sind Rotationsellipsoide mit den Kernen als Brennpunkten); er ändert sich bei Spiegelung am Halbierungspunkt der Kernverbindung nicht. Ein $p\sigma$-Faktor ist rotationssymmetrisch zur Kernachse und hat verschiedenes Vorzeichen beiderseits der Mittelebene; ein $p\pi$-Faktor ist symmetrisch zur Mittelebene und hat verschiedenes Vorzeichen beiderseits einer bestimmten Ebene durch die beiden Kerne; der $p\sigma$- und der $p\pi$-Faktor ändern also ihr Zeichen bei Spiegelung am Halbierungspunkt der Kernverbindung. Entsprechend sieht man, daß $d\sigma$-, $d\pi$- und $d\delta$-Faktoren bei dieser Spiegelung unverändert bleiben usw. Nennen wir die Terme „positiv", wenn sie sich wie die $s\sigma$-, $d\sigma$-, $d\pi$-, $d\delta$-Faktoren verhalten, und „negativ", wenn sie sich wie die $p\sigma$- und $p\pi$-Terme verhalten, so folgt, daß ein Term positiv oder negativ ist, je nachdem ob $\sum_\tau l_\tau$ gerade oder ungerade ist. Wenn nun die Kopplungsverhältnisse wieder geändert werden, dann

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1928; vgl. auch J. v. Neumann und E. Wigner, ebenda **49**, 73, 1928 (in dieser Arbeit werden die Terme der beiden Klassen „positive" und „negative" Terme genannt).

lassen sich den einzelnen Elektronen keine Eigenfunktionen mehr zuordnen, aber ein positiver Term geht stets in einen positiven über, ein negativer stets in einen negativen (aus Symmetriegründen).

Im Falle gleicher Kerne gehen bei Änderung der Kopplungsverhältnisse Terme mit geradem $\sum_\tau l_\tau$ in solche mit geradem $\sum_\tau l_\tau$ über, solche mit ungeradem $\sum_\tau l_\tau$ in solche mit ungeradem $\sum_\tau l_\tau$; wir nennen die beiden Termgruppen auch hier wieder „gerade" und „ungerade" Terme.

Da nur positive mit negativen Termen kombinieren können (es wird ja sonst $\int \mu \psi' \psi'' d\tau = 0$, wo μ das elektrische Moment ist), so folgt sofort die Kombinationsregel: Bei gleichen Kernen ändert sich $\sum_\tau l_\tau$ nur um eine ungerade Zahl*.

Es sei noch bemerkt, daß die geraden Σ-Terme in den beiden Kernen symmetrisch sind. Die ungeraden Σ-Terme sind antisymmetrisch.

Die tiefen Terme des Zweizentrensystems mit Kernen, von denen keiner ein H-Kern ist, lassen sich in ihrer Lage nicht so gut angeben wie bei den den Hydriden entsprechenden Fällen. Uns interessieren hier die Fälle mit 13, 14, 15 Elektronen, die den einigermaßen erforschten Molekeln BO, CN, CO^+, N_2^+; CO, N_2; NO, O_2^+ entsprechen**.

Das qualitative Termschema für 13 Elektronen und zwei ungleiche Kerne ist in Fig. 2 gegeben. Empirisch bekannt bei CN sind Terme $^2\Sigma\ ^2\Pi(i)\ ^2\Sigma$ in dieser Reihenfolge. Es ist möglich, daß sie von den in Fig. 2 angegebenen Elektronenanordnungen herrühren. Die Reihenfolge der Terme entspräche dann einem der Kopplungsfälle 3a bis 3c; die Verkehrtheit des $^2\Pi$-Terms dem Falle 3d***.

Für gleiche Kerne (N_2^+) und 13 Elektronen gilt Fig. 3. Die Zuordnungen sind, da die Geradheit oder Ungeradheit von $\sum_\tau l_\tau$ erhalten bleiben muß, etwas andere als bei ungleichen Kernen. Die Kombinationen zwischen den Termen sind angegeben, der Term $^2\Pi$ kombiniert nicht mit dem Grundterm im Falle 3a, b. Empirisch bekannt ist bei N_2^+ auch

* Dies ist eine genauere Formulierung einer früher angegebenen Regel (F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927, insbesondere S. 110). E. Wigner und E. E. Witmer bezeichnen die geraden Terme des Zweizentrensystems mit $\Sigma_+ \Pi_- \Delta_+ \ldots$, die ungeraden mit $\Sigma_- \Pi_+ \Delta_- \ldots$.

** R. S. Mulliken behandelt in seiner neuen Arbeit diese Fälle ausführlicher, ich beschränke mich daher auf wichtige Punkte und auch solche, die bei Mulliken nicht stehen.

*** Die Deutung des $^2\Pi(i)$-Terms durch eine Elektronenanordnung mit einer unvollständigen π-Schale findet sich in Mullikens neuer Arbeit.

nur eine $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$-Kombination; wir dürfen annehmen, daß der Endterm unser Term ... $3p\sigma\,{}^2\Sigma$ ist. Dies wird durch die Art des Intensitätswechsels in N_2^+ bestätigt. Die Rotationsübergänge $1 \rightarrow 0$, $3 \rightarrow 2$ ... $1 \rightarrow 2$, $3 \rightarrow 4$ ... sind intensiver als die Übergänge $2 \rightarrow 1$, $4 \rightarrow 3$ ... $0 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 3$ ...*. Für den Intensitätswechsel im allgemeinen wurde früher (Heisenberg, Hund, Dennison) die Erklärung gegeben: Es treten nur die Terme auf, die unter Mitberücksichtigung aller Protonen- und Elektroneneigenschaften sowohl in den Protonen wie in den Elektronen antisymmetrisch sind. Da ein N-Kern eine ungerade Summe der

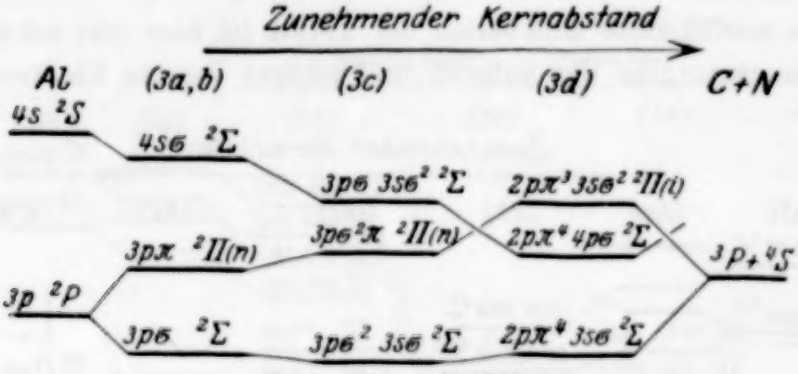


Fig. 2. Schema für CN.

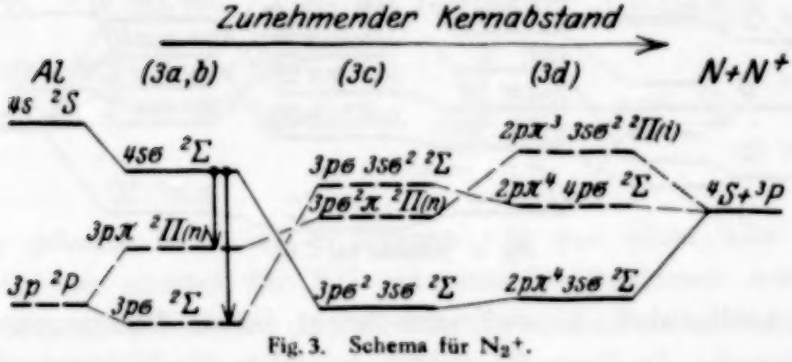


Fig. 3. Schema für N_2^+.

Zahl der Protonen und Elektronen hat, sind durch Vertauschung von zwei N-Kernen nur solche Vertauschungen von Protonen und Elektronen realisierbar, die in einer ungeraden Zahl von Einzelvertauschungen bestehen. Ein N_2- oder N_2^+-Term, der in den Protonen und Elektronen antisymmetrisch ist, ist also auch in den N-Kernen antisymmetrisch**. Von den beiden in Fig. 3 angegebenen $^2\Sigma$-Termen ist ... $3p\sigma\,{}^2\Sigma$ ein ungerader Term; er ist also in den Zentren antisymmetrisch. Die

* M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924.

** Bei gerader Summe von Protonen und Elektronen, also bei gerader Atomnummer, sind diese Terme in den Kernen symmetrisch.

Rotationszustände 0, 2, 4 ... des entsprechenden Molekelterms sind antisymmetrisch, wenn man die Kerne als bloße Punktladungen auffaßt. Gibt man den Kernen eine ausgezeichnete Richtung (bei ungerader Elektronenzahl ist ein resultierender Elektronenspin wahrscheinlich), so lassen sich auch die Rotationszustände 1, 3, 5 ... antisymmetrisch machen. Da aber die Zahl der Terme, wo der Spinanteil antisymmetrisch ist, kleiner ist als die Zahl derer, wo er symmetrisch ist, erhalten 1, 3, 5 ... ein geringeres statistisches Gewicht als 0, 2, 4 ... Wir sind also im Einklang mit der Erfahrung, wenn wir den Endterm der N_2^+-Banden als ... $3p\sigma\,^2\Sigma$ deuten.

Eine ausführliche Diskussion der Terme ist hier sehr schwierig, da die Bindungsenergien der äußeren und einiger innerer Elektronen nicht

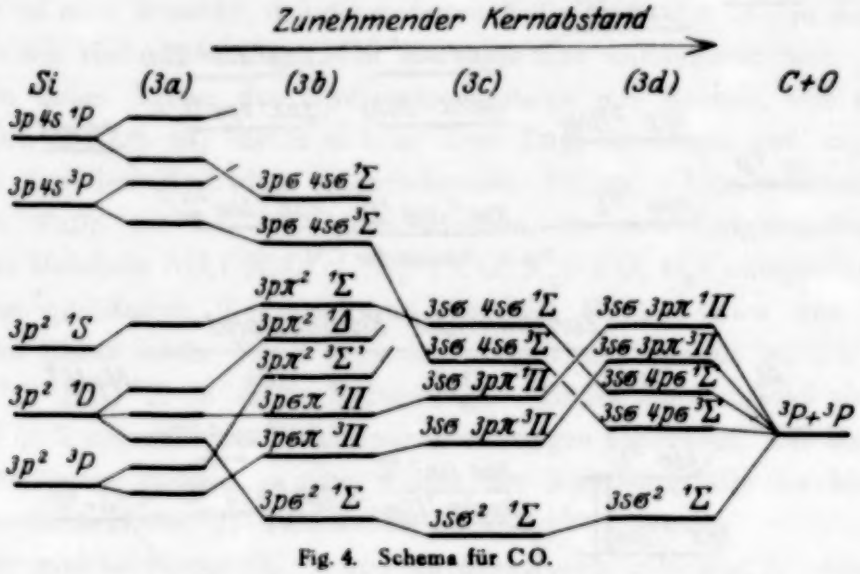


Fig. 4. Schema für CO.

sehr verschieden sind, so daß auch leicht innere Elektronen angeregt werden können. In dieser Hinsicht entsprechen die Elektronenterme der Molekeln den Atomtermen in verwickelten Fällen (Sc bis Ni, seltene Erden usw.).

Die tiefen Terme des Zweizentrensystems mit 14 Elektronen und ungleichen Kernen gibt Fig. 4, für gleiche Kerne Fig. 5.

Die tiefen Terme von CO scheinen dem Fall 3b oder 3c zu entsprechen, eine willkürfreie Zuordnung ist nicht ganz möglich. Der empirische Befund bei N_2 unterscheidet sich von dem bei CO wesentlich dadurch, daß weniger Kombinationen mit dem Grundzustand bekannt sind. Dies dürfte wohl damit zusammenhängen, daß nur gerade mit ungeraden Termen kombinieren. Der bisher als zweittiefster Zustand bekannte *A*-Term

kombiniert offenbar nicht mit dem Grundzustand, er ist vielleicht einer, der mit dem Grundzustand der $3s^2\,3p^2$-Gruppe angehört. Der nächste Term ist der obere Term der von H. Sponer* gefundenen Absorptionsbanden des N_2, er kann nicht mehr der $3s^2\,3p^2$-Gruppe angehören. Wenn die eben gegebene Erklärung des Nichtkombinierens des A-Terms mit dem Grundterm richtig ist, so muß der B-Term mit dem Grundterm kombinieren; über eine solche Kombination ist noch nichts bekannt; ich weiß nicht, wieweit danach gesucht ist.

Bei CO und N_2 scheint der Abstand des Grundterms vom nächst höheren verhältnismäßig groß zu sein. Nehmen wir das auch für das

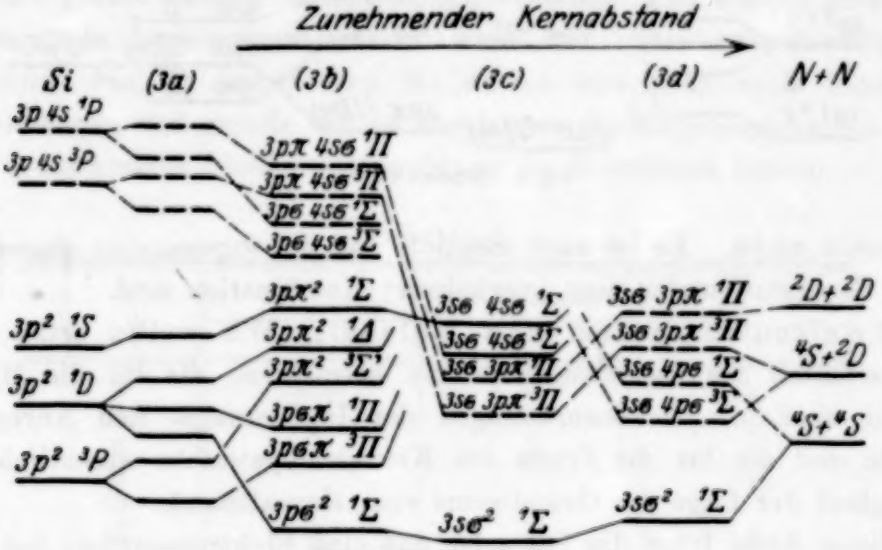


Fig. 5. Schema für N_2.

analog gebaute NO^+ an, so können wir von allen hier behandelten Molekeln am ehesten für NO ein einfaches Spektrum erwarten. Wir versuchen, uns auf die Terme zu beschränken, die durch Hinzufügung eines einzigen Elektrons zu dem Grundterm

$$1s\sigma^2\;2s\sigma^2\;2p\sigma^2\pi^4\;3s\sigma^2\;3p\sigma^2\;{}^1\Sigma \quad \text{(Fall 3b, 3c und 3d)}$$

entstehen. Fig. 6 gibt dann die tiefsten Terme des dem NO entsprechenden Zweizentrensystems (das Schema für O_2^+ unterscheidet sich durch einige andere Übergänge). Das Schema erklärt die bei NO empirisch bekannte Bande ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi(n)$. Der nahe bei ${}^2\Sigma$ gefundene höhere Term, der kein Σ-Term ist, dürfte der $3d\pi\;{}^2\Pi$-Term sein, da die $3d\pi$-Bahn bei größerem Kernabstand (3e) sehr tief rückt (Mulliken erklärt ihn so).

* H. Sponer, ZS. f. Phys. **41**, 611, 1927.

Für O_2 ist es wichtig, daß die Kopplungsfälle 3c und 3d verschiedene Grundterme liefern, die nicht ineinander übergehen. Es ist also in der Nähe des Grundterms noch ein anderer Term zu erwarten. Auch die Terme $\ldots 3s\sigma^2\ 3p\sigma^2\ 3p\pi\ 4p\sigma\ {}^3\Pi(n)$, ${}^1\Pi$ können nicht sehr hoch liegen, so daß wir mit vier tiefen Termen ${}^5\Sigma\ {}^1\Sigma\ {}^3\Pi\ {}^1\Pi$ rechnen können. Als gerade Terme kombinieren diese Π-Terme mit den geraden

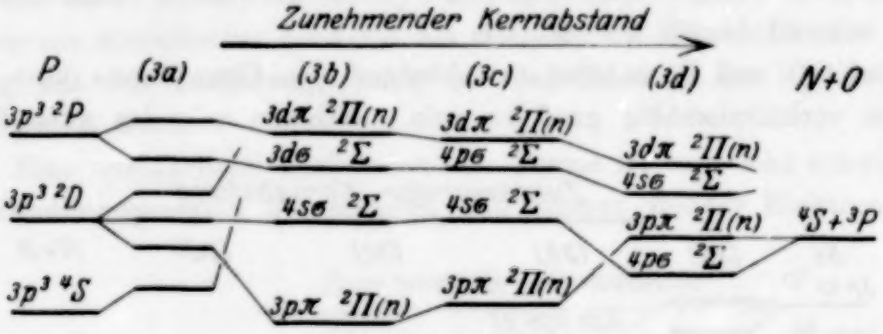


Fig. 6. Schema für NO.

Σ-Termen nicht. Es ist auch möglich, daß die sogenannten atmosphärischen Sauerstoffbanden eine „verbotene" Kombination sind.

Zweizentrensystem und Molekel. Wir wollen jetzt einige Eigenschaften des Zweizentrensystems betrachten, die für die Molekel wichtig sind, die Größenordnungen der Ionisierungs- und Anregungsenergie und die für die Frage des Kerngleichgewichts wesentliche Abhängigkeit der Lage des Grundterms vom Kernabstand.

Beim Atom führt die Tatsache, daß eine Elektronenschale mit einer gewissen Zahl Elektronen voll besetzt ist, zu einem ziemlich sprunghaften Gang der Atomeigenschaften mit der Zahl der Elektronen. Beim Zweizentrensystem und bei der Molekel sind wegen der größeren Zahl energetisch verschiedener Elektronenschalen diese Unterschiede geringer zu erwarten; außerdem tritt der Schalenabschluß für die verschiedenen Kopplungsfälle (3b, 3c, 3d) bei verschiedenen Elektronenzahlen ein, was noch einen weiteren Ausgleich bewirkt.

Im Atom zeigt die Ionisierungsenergie scharfe Maxima bei den Edelgasen, geringere beim Abschluß der s-Schalen in den Erdalkalien. Im Zweizentrensystem erwarten wir relative Maxima der Ionisierungsarbeit für die verschiedenen Kopplungsfälle bei den in Tabelle 6 durch ein +-Zeichen gekennzeichneten Elektronenanzahlen.

Für alle geraden Anzahlen von Elektronen gibt es für irgend einen Kernabstand abgeschlossene Schalen. Die Tabelle zeigt also nur eine gewisse Bevorzugung der Molekeln mit gerader Elektronenzahl. Für eine

hohe Ionisierungsarbeit dürfte es günstig sein, wenn nicht nur für einen Kopplungsfall der Schalenabschluß erreicht ist, sondern auch für die benachbarten, da die Wirklichkeit mit keinem Kopplungsfall genau übereinstimmt. Für die wirklichen Molekeln brauchen wir dabei 3a kaum zu berücksichtigen. Abgeschlossene Schalen für die Kopplungsfälle 3b, 3c, 3d haben dann die Systeme mit 2, 4, 6, 12, 14, 20 Elektronen. Was die zugehörigen Molekeln anlangt, so gehören (von Hydriden abgesehen) zu den Systemen mit 12 und 20 Elektronen einige polare Molekeln, zum System mit 6 Elektronen die Li_2-Molekel und zum System von 14 Elektronen die N_2- und CO-Molekel. Da von den Atomen Li, C, O, N das letzte die größte Ionisierungsarbeit hat, verstehen wir, warum gerade N_2 eine so große Ionisierungsarbeit (16 Volt) hat. Die ausgezeichnete Stellung, die N_2 unter den Molekeln hat, mag auch damit zusammenhängen, daß gerade bei 14 Elektronen die Kopplungsfälle 3b, 3c und 3d die gleiche Elektronenanordnung im Grundterm liefern.

Tabelle 6.

	Kopplungsfall		
	3a	3b, 3c	3d
2	++	+	+
4	+	+	+
6		+	+
8			+
10	++	+	
12	+	+	+
14		+	+
16			+
18	++	+	
20	+	+	+

Im Atom gehen Ionisierungs- und Anregungsenergie weitgehend parallel, besonders wenn man bei der letzteren nur die optisch realisierbaren Anregungen berücksichtigt. Bei der Molekel dürfte das nicht der Fall sein, da die verschiedenen Elektronen oft nicht sehr verschieden stark gebunden sind. Hohe Anregung erwarten wir, wenn in allen betrachteten Kopplungsfällen, die in der Nähe des wirklichen Falles liegen, der Grundterm nur abgeschlossene Schalen hat, also bei den Systemen mit 2, 4, 6, 12, 14, 20 Elektronen, insbesondere dann, wenn alle Kopplungsfälle dieselbe Elektronenanordnung im Grundterm liefern (14 Elektronen). Weiter sind die besonders bevorzugt, die bei Auseinanderführen der Kerne in Atome mit hoher Anregung übergehen. Bevorzugt ist also in erster Linie N_2, dann auch CO. Ganz niedrige Anregung erwarten wir in

Systemen, die bei verschiedenen Kopplungsfällen im Grundzustand ganz verschiedene Elektronenanordnungen haben. In Tabelle 3 fallen folgende Systeme auf. Bei 16 Elektronen kommt bei mittlerem Kernabstand der Fall vor, daß $3p\pi$- und $4s\sigma$-Elektronen gleich stark gebunden werden. Damit hängt wohl zusammen, daß die O_2-Molekel schon im Ultraroten absorbiert bei verhältnismäßig hoher Ionisierungsarbeit (etwa 14 Volt). Ebenso können bei 18 Elektronen $3p\pi$- und $4s\sigma$-Elektronen ungefähr gleich stark gebunden werden; damit dürfte die Farbigkeit von F_2 zusammenhängen.

Bei den Atomen sind die Edelgase durch hohe Ionisierungs- und Anregungsarbeit und durch ^1S-Grundterme (Diamagnetismus) ausgezeichnet. Bei den Molekeln fanden wir außer den mit 12 und 20 Elektronen (die wahrscheinlich meist Ionenmolekeln sind) die mit 14 Elektronen (N_2, CO) durch diese drei Eigenschaften ausgezeichnet. Diamagnetisch sind wahrscheinlich noch Molekeln mit 2, 4, 6, 10 und 18 Elektronen. Hohe Ionisierungsarbeit haben auch einige, die in schwer ionisierbare Atome auseinandergehen, wie O_2 (wohl auch F_2), trotz leichter Anregung.

Für Fragen der chemischen Bindung ist die Energie des Grundzustandes als Funktion des Kernabstandes wesentlich. Wir zerlegen diese Energie in zwei Teile: erstens die Energie des Gebildes, das aus dem vorliegenden System durch Entfernen des leichtest gebundenen Elektrons entsteht, als Funktion des Kernabstandes und zweitens die Energie des betreffenden Terms des vorliegenden Systems, bezogen auf das ionisierte Gebilde. Die Summe dieser beiden (im allgemeinen negativen Anteile) gibt die vollständige Termenergie als Funktion des Abstandes, ihr Minimum bestimmt nachher Energie und Gleichgewichtslage der Molekel. Der zweite Anteil entspricht dem Termwert, wie er bei Atomen angegeben wird; ihn kann man in geeigneten Fällen abschätzen durch Interpolation zwischen den Grenzfällen, die Atomterme sind.

In ganz einfachen Fällen sagt die Abschätzung dieser Ionisierungsarbeit schon etwas aus über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer festen Molekelbindung. Für die Bindung günstig sind die Fälle, wo das vereinigte Gebilde schwer ionisierbar ist, also ein Edelgas oder vielleicht auch ein Erdalkaliatom ist, und wo wenigstens eines der getrennten Atome leicht ionisierbar ist. Wir erläutern dies durch einen Vergleich der Zweizentrensysteme, die dem LiH und dem He_2 entsprechen. Im Falle vereinigter Kerne bilden beide dasselbe System, das dem Be-Atom analog und schwer ionisierbar ist. Beim Auseinanderführen der Kerne erhalten wir aus dem Grundterm im einen Falle

ein Li- und ein H-Atom; das Li-Atom und damit das ganze Gebilde ist leichter zu ionisieren. Im anderen Falle erhalten wir zwei He-Atome im Grundterm, also ein Gebilde, das noch viel schwerer zu ionisieren ist als das Be-Atom. In Fig. 7 ist der tiefste und einige etwas höhere Zustände dieser beiden Fälle des Zweizentrensystems mit vier Elektronen dargestellt. Das starke Hochrücken des Grundterms (bezogen auf den ionisierten Zustand als Nullterm) bei der Vereinigung von He und He

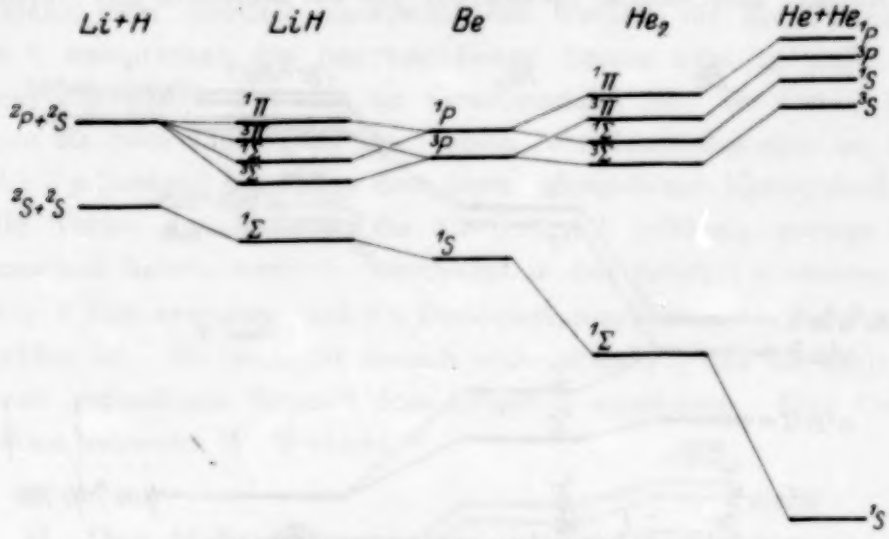


Fig. 7. Schema für LiH und He_2.

ist offenbar schuld daran, daß keine feste Molekel He_2 existiert, und das Herabrücken des Grundterms bei der Vereinigung von Li und H ist offenbar schuld daran, daß eine feste Molekel LiH existiert.

Ähnliches besagen die folgenden Kreisprozesse:

$$\begin{array}{ccc} LiH^+ & \xrightarrow{D'} & Li^+ + H \\ \uparrow J_M & & \uparrow J_A \\ LiH & \xrightarrow{D} & Li + H \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} He_2^+ & \xrightarrow{D'} & He + He^+ \\ \uparrow J_M & & \uparrow J_A \\ He_2 & \xrightarrow{D} & He + He \end{array}$$

D' ist die Dissoziationsenergie der positiven Molekelionen und kann zwischen Null und wenigen Volt angenommen werden. Im Falle des LiH kann $J_M - J_A$ positiv angenommen werden (da die Ionisierungsenergie des Be größer ist als die des Li), wir erhalten also wegen

$$D = D' + J_M - J_A$$

positive Dissoziationsarbeit D des LiH. Im Falle He_2 und bei der Annahme einigermaßen naher Kerne wird $J_M - J_A$ sehr stark negativ (die

Ionisierungsenergie des He ist viel größer als die des Be), d. h. wir erwarten negatives D und keine feste Bindung. Wegen der zwischen zwei He-Atomen bestehenden van der Waalsschen Anziehung ist eine lockere He_2-Molekel möglich, die zu zwei He-Atomen im Normalzustand gehört.

Von so groben Fällen abgesehen, wie es He_2 und LiH sind, können unsere Betrachtungen wenig über Dissoziationsarbeiten aussagen; denn wir müßten dazu auch die Dissoziationsarbeiten aller Ionen der betrachteten Molekel untersuchen. Wenn wir uns auf Molekeln mit gleich stark

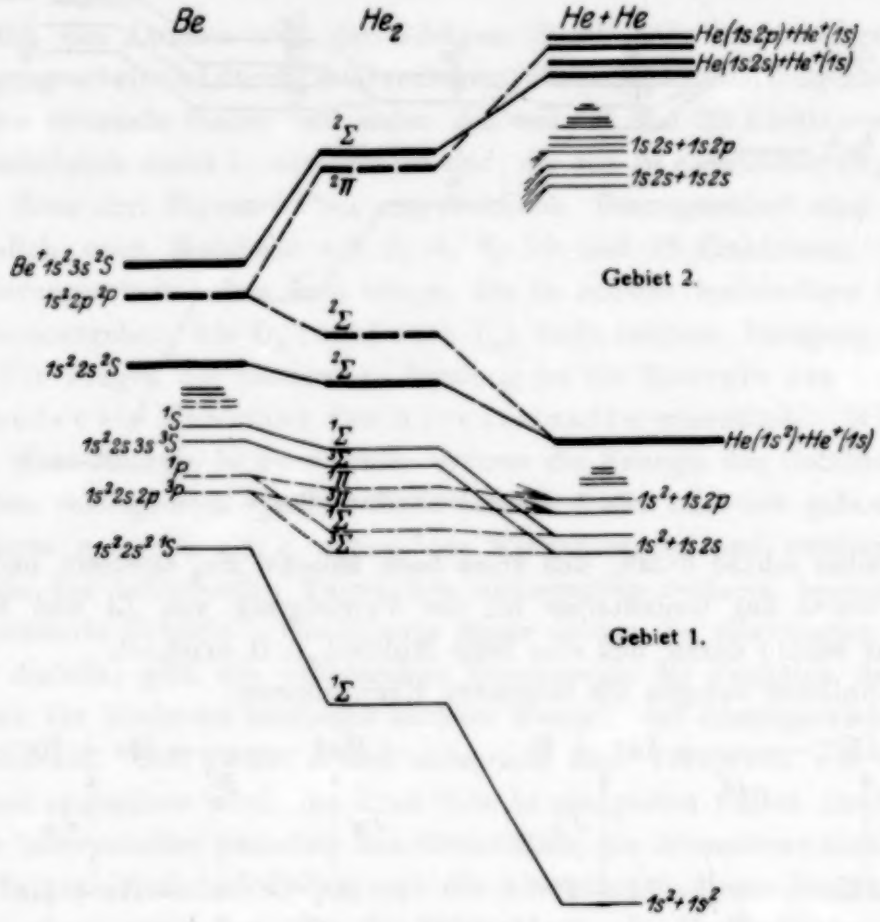


Fig. 8. Schema für He_2.

geladenen Kernen beschränken, so können wir sagen: In der Reihe der Molekeln mit 2, 4, 6 ... Elektronen sind He_2, Ne_2 besonders instabil. Bei den folgenden Li_2, Na_2 steigt die Dissoziationsarbeit etwas an, aber nur wenig, da Li_2^{++} und Na_2^{++} relativ ungünstige Fälle sind. Be_2, Mg_2 dürften wieder ungünstig sein, da Be und Mg schwerer ionisierbar sind. Die günstigsten Fälle sind etwa in der Mitte der großen Lücke zwischen den ungünstigen Fällen Be_2 und Ne_2 zu erwarten: Kurz vor Ne_2 macht

sich die Erhöhung der Ionisierungsarbeit der Trennungsprodukte ungünstig bemerkbar und gleich hinter Be_2 die relativ schwache Bindung der ionisierten Molekeln.

Wir gehen noch etwas auf das Zweizentrensystem ein, das der He_2-Molekel entspricht. Fig. 8 gibt zunächst dick ausgezogene Terme des Ions und ihre Zuordnung zu denen von Li^+ und $He + He^+$. Weiter sind dünner einige Terme des Systems mit vier Elektronen eingezeichnet. Man sieht zwei deutlich unterschiedene Gebiete für die Terme. Im Gebiet 1 entsprechen die hauptsächlichen Terme zwei getrennten He-Atomen, von denen das eine im Grundzustand ist. Im Gebiet 2 entsprechen sie zwei angeregten He-Atomen, von denen das eine im $1s\,2s$- oder $1s\,2p$-Zustand ist. Aus dem oben angegebenen Kreisprozeß folgt, daß die Terme der Molekel, die zu Gebiet 1 gehören, geringe Dissoziationsarbeit haben, wenn sie überhaupt in der Molekel existieren.

Fig. 8 läßt erwarten, daß die Dissoziationsarbeit im Gebiet 2 wesentlich größer ist. Es erscheint danach wahrscheinlich, daß die zahlreichen empirisch gefundenen Terme* dem Gebiet 2 angehören. Eine Deutung der Terme versucht W. Weizel**.

II. Das Mehrzentrensystem mit vielen Elektronen.

Wenn wir mehr als zwei Zentren haben, so können wir über die Terme wieder im Falle sehr naher Kerne und sehr weit entfernter Kerne etwas aussagen. Für den allgemeinen Fall läßt sich noch weniger aussagen als bei zwei Kernen, da es hier keine Quantenzahl i_l gibt, die einem Drehimpuls entspricht.

Gehen wir vom Grenzfall vereinigter Kerne aus und trennen wir sie, so entsteht aus einem S-Term (abgesehen von der Multiplizität, die vom Spin herrührt) nur ein einziger Term; aus einem P-Term, der ja das Gewicht 3 hat, können bis zu drei Termen entstehen, aus einem D-Term fünf. Wenn wir hier die oben genannte Zuordnungshypothese anwenden, daß bei Änderung der Kopplungen Terme sich nur dann schneiden, wenn dies durch Separierbarkeit oder Symmetrie des Systems gefordert wird, so können wir plausibel machen, daß die volle Auf-

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 38, 1922; **103**, 315, 1923; derselbe und R. G. Long, ebenda **108**, 513, 1925; W. Weizel und Chr. Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927; W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 157, 1928; G. H. Dieke, T. Takamine, T. Suga, ZS. f. Phys. **49**, 627, 1928.

** W. Weizel, ZS. f. Phys. im Erscheinen.

spaltung der Atomterme in $2l + 1$ Komponenten wirklich vorkommen kann und dann, von Spezialfällen abgesehen, auch vorkommen wird.

Den allgemeinen Fall von drei Kernen können wir auffassen als Übergangsfall zwischen drei Kernen auf einer Geraden (Fall G) und einer auf einer Ebene symmetrisch um einen Punkt verteilten positiven Ladung (Fall E). Lassen wir Fall G dadurch entstehen, daß wir einen einzigen Kern in drei Teile teilen, und nehmen wir an, daß für die Energie im wesentlichen ein Leuchtelektron in Frage kommt, so werden z. B. aus einem d-Term drei Terme $d\sigma$, $d\pi$, $d\delta$, wobei σ unter π und π unter δ liegt (π und δ haben das Gewicht 2). Lassen wir Fall E dadurch entstehen, daß wir von einem einzigen Kern ausgehen und seine Ladung rotationssymmetrisch auf einer Ebene verteilen, so spaltet der d-Term auch in drei Terme $\sigma'\,\pi'\,\delta'$ auf, die den Drehimpulsen 0, 1, 2 um die Symmetrieachse entsprechen. Hier liegt der Term tiefer, dessen Eigenfunktion keinen Knoten in der Ebene der Kernladung hat, also der δ'-Term (Gewicht 2). Die Zuordnung von Fall G zu Fall E und die Interpolation geht ohne Überschneidung, für die hier kein Grund vorliegt, nur so, daß δ' aufspaltet und eine Komponente zu σ, die andere zu π geht.

Im allgemeinen Fall verhältnismäßig naher Kerne und einem Elektron erhält man dann Terme, die man vielleicht mit

$$1s\alpha,\ 2s\alpha,\ 2p\alpha,\ 2p\beta,\ 2p\gamma,\ 3s\alpha,\ 3p\alpha,\ 3p\beta,\ 3p\gamma,\ 3d\alpha,\ 3d\beta,\ 3d\gamma,\ 3d\varepsilon,\ 3d\eta\ \ldots$$

bezeichnen kann. Unter Berücksichtigung des Pauliprinzips erhält man ungefähr die Bindungsreihenfolge

$$1s\alpha^2\ 2s\alpha^2\ 2p\alpha^2\ 2p\beta^2\ 2p\gamma^2\ 3s\alpha^2\ 3p\alpha^2\ 3p\beta^2\ 3p\gamma^2\ \ldots,$$

d. h. wir haben wirklich höchstens zwei Elektronen auf jeder Quantenbahn. Dieser Unterschied des allgemeinen Falles gegen den Fall der zwei Kerne (wo vier äquivalente π-Elektronen auftreten können) kann für die Frage der chemischen Bindung wesentlich sein.

Wenn man die Kerne von mehreren Atomen einander nähert, so daß ein Mehrzentrensystem entsteht, so tritt eine Termaufspaltung ein. Es rücken diejenigen Terme tiefer, bei denen möglichst viel Elektronen auf tiefen Quantenbahnen sind, das heißt aber jetzt, daß möglichst viel Elektronen symmetrisch verknüpft sind. Bei gerader Zahl der Elektronen ist also ein $^1\Sigma$-Term als tiefster zu erwarten. Vorhandene Valenzen im Londonschen Sinne werden abgesättigt.

III. Gesichtspunkte zur Frage der chemischen Bindung.

Im Zusammenhang mit der zunehmenden Erkenntnis der Molekeleigenschaften durch die Physik ist die Frage aufgetaucht, ob jetzt ein auf die Grundeigenschaften atomarer Gebilde gegründetes theoretisches Verständnis der chemischen Verwandtschaft möglich sei. Für die Frage, warum gewisse Verbindungen existieren oder fest sind, andere nicht, ist die Dissoziationsenergie ein wesentlicher Punkt. Daneben natürlich auch die Möglichkeit, geeignete Reaktionen zur Herstellung der betreffenden Verbindungen ausführen zu können.

Ob Atome sich zu einer Molekel vereinigen können, ist eine energetische Frage; mit genügendem Rechenaufwand können wir sie wohl in einzelnen konkreten Fällen beantworten. Wichtiger wäre es aber, auf Grund der quantentheoretischen Behandlung der Molekeln allgemeine Regeln für die Größenordnungen der Dissoziationsarbeiten aufzustellen und für das Auftreten oder Nichtauftreten von Verbindungen. Die Chemie hat bekanntlich mit dem Begriff der Valenz ein empirisch begründetes Begriffssystem geschaffen, mit dessen Hilfe die Möglichkeit, Verbindungen zu bilden, eingeschränkt wird, wenn auch zahlreiche Ausnahmen bekannt sind. London hat gezeigt, daß dieses Begriffssystem sich auf ein quantentheoretisches abbilden läßt, indem er sagt, eine Valenz wird abgesättigt, wenn ein Elektron eines Atoms mit einem Elektron eines anderen Atoms bei der Molekelbildung symmetrisch verknüpft wird. Es wird dann immer die Multiplizität des Grundterms erniedrigt. Bei Absättigung aller Valenzen tritt ein Singletterm auf.

Die Londonsche Begriffsbildung weicht von der der Chemie an einigen Punkten ab, so ist C bei London zweiwertig (es ist nicht anzunehmen, daß die C-Verbindungen durch Zusammentreten eines angeregten C-Atoms in einem Quintettzustand mit anderen Atomen entstehen); B und Al sind bei London einwertig. Ferner muß London zugeben, daß Valenzen auch mal nicht abgesättigt werden. Wir haben oben gesehen, daß von den Termen, die bei Zusammentreten zweier Atome in bestimmten Quantenzuständen entstehen, nicht immer ein Singletterm der tiefste ist. So entsteht aus zwei Atomen im $1s^2\,2s^2\,2p\;^2P$-Zustand zunächst ein Gebilde (B_2), bei dem ein $^3\Sigma$-Term der tiefste ist, bei weiterem Zusammenrücken der Kerne wird dann allerdings $^1\Sigma$ der Grundterm. Bei zwei Atomen im $1s^2\,2s^2\,2p^4\;^3P$-Zustand (O-Atome) erhalten wir wohl zunächst einen $^1\Sigma$-Term, bei weiterem Zusammenrücken aber einen $^3\Sigma$-Term. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, gibt es aber wenigstens für

jede Molekel mit gerader Elektronenzahl einen Kopplungsfall, wo $^1\Sigma$ der Grundterm ist, so daß auch in den Fällen, wo eine Valenz im Grundzustand nicht abgesättigt wird, der Term, wo sie abgesättigt wird, nicht hoch liegt. Bei mehrkernigen Molekeln dürfen wir im allgemeinen erwarten, daß im Grundterm alle Valenzen, die abgesättigt werden können, auch abgesättigt werden.

Die Fruchtbarkeit der Vorstellung vom bindenden Elektronenpaar (Lewis, London) beruht offenbar darauf, daß in der Molekel die Zahl der Elektronen pro abgeschlossene Schale vielfach nur zwei ist, in einigen Fällen vier. Da, wo eine solche Viererschale nur zwei Elektronen hat, läßt sich durch geringe Änderung der Kopplungsverhältnisse ein Fall herstellen, wo alle Elektronen in abgeschlossenen Schalen sind. Bei komplizierteren Molekeln haben wir Gründe zur Annahme, daß es überhaupt nur Zweierschalen gibt.

Da die Abstände in der Bindung verschiedener Elektronenschalen nicht gleich sind, können wir vielleicht auch einige andere Diskontinuitäten in der chemischen Bindung erklären. Energetisch bevorzugt ist beim Atom der Abschluß der Schalen mit gleicher Hauptquantenzahl, der Sprung zwischen $2p$ und $3s$ ist größer als der zwischen $2s$ und $2p$. Dieser Sprung ist bei Molekeln sicher viel geringer, da die Hauptquantenzahl für die Energie eine geringere Rolle spielt. Eine kleine Bevorzugung des Falles $1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2p\pi^4$ (HF) und entsprechender bei Hydriden, sowie von $1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 3p\sigma^2\ 2p\pi^4$ (LiF) und entsprechender bei Nichthydriden scheint vorzuliegen. Die chemische Vierwertigkeit des C beruht sicher mit darauf, daß bei Vereinigung mit vier H-Atomen die Konfiguration $1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2p\pi^4$ erreicht ist. CH dürfte als Grundterm einen Dubletterm, CH_2 einen Tripletterm und CH_3 wieder einen Dubletterm haben.

Vielleicht besteht hier auch die Möglichkeit, für die Neigung einiger Atome und Atomgruppen zur Kettenbildung wenigstens einen Gesichtspunkt beizubringen. Wenn wir einer Molekel mit stabiler Konfiguration, etwa H_2O mit $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, ein weiteres O-Atom nähern ($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$), so erhalten wir bei sehr starker Annäherung der Kerne schließlich eine Anordnung $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$, die Ähnlichkeit mit einem Edelgas hat. Theoretisch können wir dies fortsetzen, da ein weiteres O-Atom auch acht Elektronen hat, die zur Ausfüllung von $4s^2\ 4p^6$ verwandt werden können. Empirisch sind nur H_2O und H_2O_2 bekannt. Gehen wir aber von HCl aus, so erhalten wir die bekannten Verbindungen

$HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$. Wir dürfen hier vielleicht auch H_3NO (H_2NOH) und $H_4CO(CH_3OH)$ nennen. Auch an N_2 lassen sich O-Ketten anhängen: N_2O, N_2O_2 ... N_2O_5. Das S-Atom, das 16 Elektronen hat, neigt auch zur Kettenbildung: es gibt sehr viele $H_2S_nO_m$-Verbindungen. Gebilde mit acht Elektronen sind auch NH und CH_2. Als Ansätze zu NH-Ketten können wir N_2H_4 (aus NH_3) und N_3H (aus N_2) ansehen. Die Neigung von CH_2 zur Kettenbildung ist bekannt. Aus H_2O entstehen die Alkohole und Äther: CH_3OH, C_2H_5OH ..., aus CH_4 die Paraffinreihe.

Wenn unsere Auffassung richtig ist, daß für die Kettenbildung die abgeschlossene Schale $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 \ldots ns^2\ np^6$ wesentlich ist, so müssen alle genannten Stoffe diamagnetisch sein, während z. B. $1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 3p\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3s\sigma^2\ 4p\sigma^2\ 3p\pi^2$ wegen des Triplettgrundterms paramagnetisch wäre. Als diamagnetisch sind gefunden CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, Glycerin und Petroleum. Natürlich gibt es noch andere Kopplungsfälle als

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6 \ldots ns^2\ np^6,$$

die zu diamagnetischen Termen führen, so daß dem Diamagnetismus keine Beweiskraft zukommt.

Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid. II.

Von **J. Eggert** in Wolfen und **W. Noddack** in Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. September 1928.)

In der nachfolgenden Untersuchung werden frühere Messungen über den gleichen Gegenstand auf einige weitere Emulsionsarten ausgedehnt. Der frühere Befund wird bestätigt und gleichzeitig auf einen Widerspruch unserer Beobachtungen mit denen von March hingewiesen.

Vor einiger Zeit* berichteten wir über Versuche, die sich mit dem gleichen Thema befaßten. Der Befund, daß bei dem Agfa Röntgen- und Agfa Zahnfilm jedes absorbierte $h\nu$ Röntgenstrahlung primär etwa 1000 Silberatome innerhalb eines Korns in Freiheit setzt und dadurch ein Bromsilberkorn entwickelbar macht, veranlaßte uns zu der Untersuchung, ob sich andere Emulsionsarten ähnlich verhalten. Die Allgemeingültigkeit des genannten Befundes hätte ein gewisses Interesse, da er zu einer bequemen Energiemessung von Röntgenstrahlung benutzt werden könnte.

Wir wollen zunächst die drei Emulsionsarten: Agfa Röntgenfilm, Agfa Zahnfilm und Agfa Kinepositiv bezüglich ihrer photographischen Eigenschaften miteinander vergleichen.

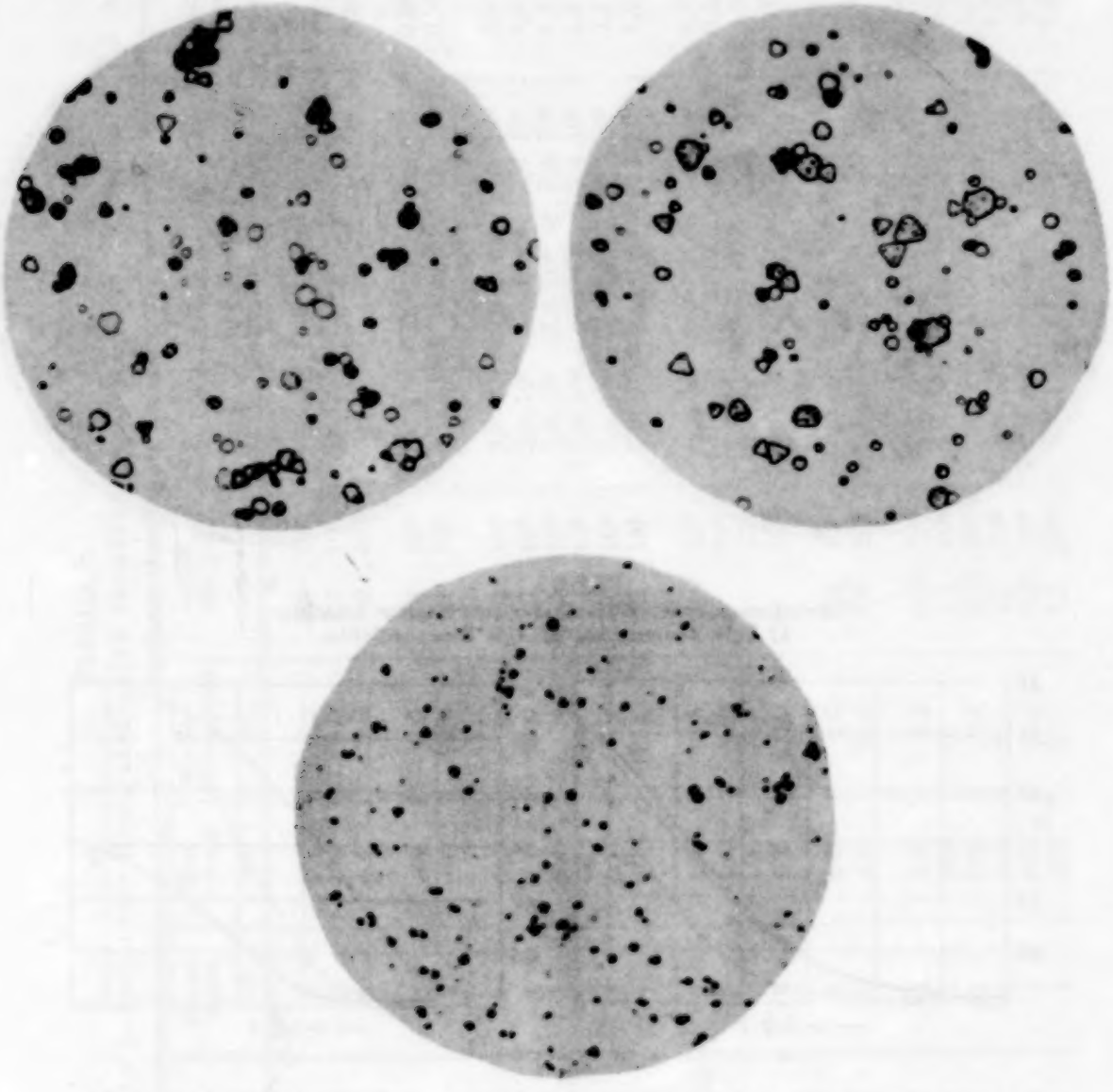
Die Fig. 1 zeigt einen Vergleich der drei Kornarten an Mikrophotogrammen in 1000facher Vergrößerung (Ausstrichpräparate). Während die Silberbromidteilchen von Röntgen- (a) und Zahnfilm (b) sich im Durchmesser etwa nur um den Faktor 1,5 unterscheiden, ist die Korngröße der Kinepositivschicht (c) beträchtlich (etwa linear viermal) kleiner.

Die Fig. 2 zeigt zwei Mikrophotogramme von entwickelten Schichtstellen gleicher Schwärzung ($s = 0{,}10$), und zwar von Röntgen- (a) und Kinepositivfilm (b) in 600facher Vergrößerung. Trotz der kleiner gewählten Vergrößerung umgrenzen die Konturen der Silberkörner ähnlich große Flecke wie vorher diejenigen der Silberbromidkörner; außerdem ist das Größenverhältnis der beiden Kornarten kleiner geworden. Beide Erscheinungen sind bekanntlich in der Natur des Entwicklungsvorgangs begründet.

Die Fig. 3 zeigen die photographischen Schwärzungskurven der drei Schichten, wie man sie unter Verwendung von Röntgenstrahlen (a) und

* ZS. f. Phys. **43**, 222 ff., 1927.

bei Benutzung von Lichtstrahlen (b) beobachtet (Abszisse ist der Logarithmus zur Basis 2 von der Belichtungszeit bei gleichbleibender Lichtintentensität). Aus Fig. 3 b folgt, daß der Röntgenfilm bei allen Be-



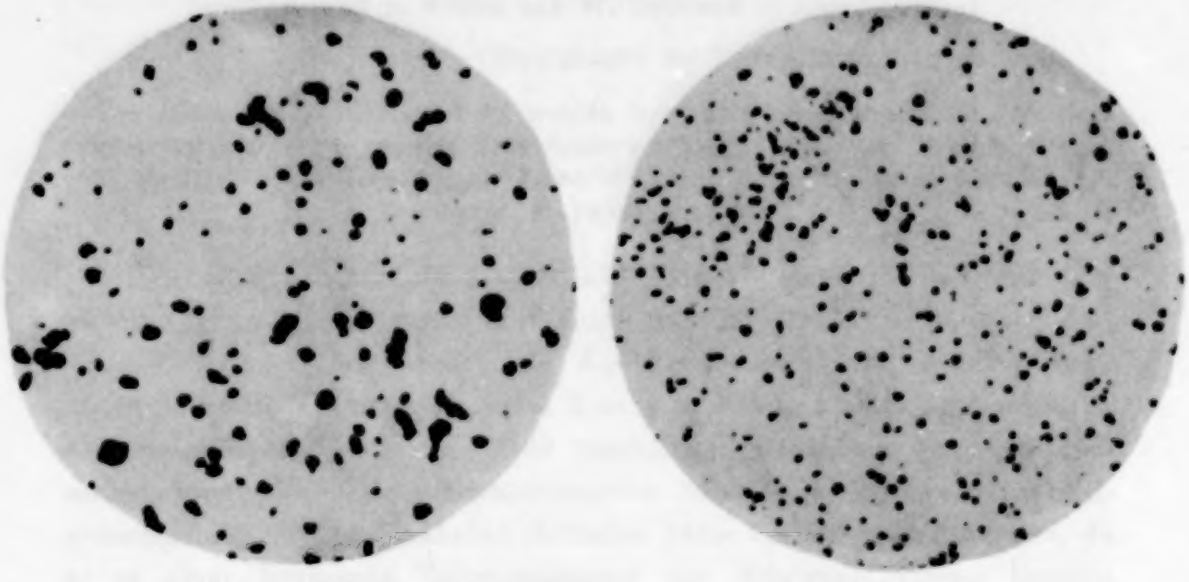
c

Fig. 1.

Mikrophotogramme (1000fach) von Ausstrichpräparaten der unentwickelten photographischen Emulsionen: a) Agfa Röntgenfilm, b) Agfa Zahnfilm, c) Agfa Kinepositivfilm.

lichtungen im Vergleich zu den anderen beiden Filmen die größte Schwärzung aufweist, nur bei $s = 3$ wird er von dem an sich weniger schwellenempfindlichen, aber steiler arbeitenden Kinepositivfilm erreicht. Der Zahnfilm dagegen hat eine weit flachere Gradation bei Einwirkung

von Lichtstrahlen. — Anders bei Verwendung von Röntgenstrahlen. Hier sind, wie aus Fig. 3a hervorgeht, die Schwärzungskurven von Röntgen- und Zahnfilm nahezu gleich verlaufend, während die Kinepositivkurve wieder einen starken Durchhang bei größerer Steilheit im späteren Ver-



a Fig. 2. b

Mikrophotogramme (600fach) der entwickelten Schichten: a) Agfa Röntgenfilm, b) Agfa Kinepositivfilm.

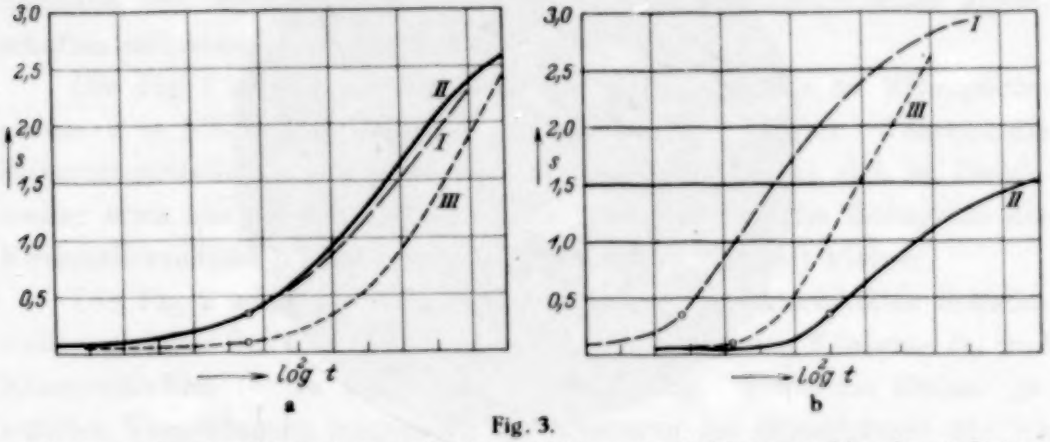


Fig. 3.

Schwärzungskurven einiger photographischer Schichten: a) mit Röntgenstrahlen, b) mit Lichtstrahlen. I. Agfa Röntgenfilm, II. Agfa Zahnfilm, III. Agfa Kinepositivfilm.

lauf zeigt. Die Schwellenempfindlichkeit der drei Filme für Röntgenstrahlen ist nicht sehr verschieden.

Die zur Messung der Quantenausbeute benutzte Versuchsanordnung war entsprechend der früher benutzten. Die Strahlung wurde einem technischen Rohr von C. H. F. Müller entnommen, das mit einer Spannung von 50 kV betrieben wurde. Die Stromstärke in Milliampere und die

Tabelle 1.

Bestimmung der je $h\nu$ absorbierter Röntgenstrahlen entwickelbar gemachten Körner zweier Schichtarten.

Nr.	Filmart	Stromstärke mA	Entfernung sec	Belichtungszeit sec	Anzahl abs. $h\nu$ cm^{-2}	Anzahl entwickelter Körner cm^{-2} belichtet minus unbelichtet	$= \frac{\text{Körner}}{h\nu}$	Beobachter
2	Agfa Röntgenfilm	3	400	2.0	$0{,}6 \cdot 10^6$	$3{,}6.10^6 - 2{,}4.10^6 = 1{,}2.10^6$	2,0	H
	" "	3	400	8,0	$2{,}4 \cdot 10^6$	$4{,}4.10^6 - 2{,}4.10^6 = 2{,}0.10^6$	0,83	H
	" "	3	400	32,0	$9{,}6 \cdot 10^6$	$6{,}3.10^6 - 2{,}4.10^6 = 3{,}9.10^6$	0,40	H
3	" "	3	400	2,0	$0{,}6 \cdot 10^6$	$1{,}8.10^6 - 1{,}5.10^6 = 0{,}3.10^6$	0,50	E
	" "	3	400	32,0	$9{,}6 \cdot 10^6$	$6{,}8.10^6 - 1{,}5.10^6 = 5{,}3.10^6$	0,55	E
4	" "	1	600	6,4	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}5.10^6 - 1{,}6.10^6 = 0{,}9.10^6$	3,0	H
	" "	1	600	25,0	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}0.10^6 - 1{,}6.10^6 = 1{,}4.10^6$	1,3	H
	" "	1	600	6,4	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}8.10^6 - 2{,}4.10^6 = 0{,}4.10^6$	1,4	N
	" "	1	600	25,0	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}8.10^6 - 2{,}4.10^6 = 1{,}4.10^6$	1,3	N
	" "	1	600	6,4	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}4.10^6 - 2{,}1.10^6 = 0{,}3.10^6$	1,1	E
	" "	1	600	25,0	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}8.10^6 - 2{,}1.10^6 = 1{,}7.10^6$	1,6	E
1	Agfa Kinepositivfilm	3	100	2,5	$12 \cdot 10^6$	$8{,}7.10^6 - 3{,}1.10^6 = 5{,}6.10^6$	0,47	B
	" "	3	100	5,0	$24 \cdot 10^6$	$10{,}6.10^6 - 3{,}1.10^6 = 7{,}5.10^6$	0,31	B
	" "	3	100	2,5	$12 \cdot 10^6$	$10{,}3.10^6 - 3{,}6.10^6 = 6{,}7.10^6$	0,56	E
	" "	3	100	5,0	$24 \cdot 10^6$	$13{,}8.10^6 - 3{,}6.10^6 = 10{,}2.10^6$	0,42	E
3	" "	3	400	2,0	$0{,}6 \cdot 10^6$	$1{,}9.10^6 - 1{,}2.10^6 = 0{,}7.10^6$	1,1	H
	" "	3	400	32,0	$9{,}6 \cdot 10^6$	$4{,}2.10^6 - 1{,}2.10^6 = 3{,}0.10^6$	0,31	H
4	Hauff-Ultra-Rapid	1	600	6,4	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}2.10^6 - 1{,}7.10^6 = 0{,}5.10^6$	1,7	H
	" " "	1	600	25	$1{,}1 \cdot 10^6$	$2{,}6.10^6 - 1{,}7.10^6 = 0{,}9.10^6$	0,8	H
	" " "	1	600	6,4	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}8.10^6 - 2{,}5.10^6 = 0{,}3.10^6$	1,0	N
	" " "	1	600	25	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}8.10^6 - 2{,}5.10^6 = 1{,}3.10^6$	1,2	N
	" " "	1	600	6,4	$0{,}28 \cdot 10^6$	$2{,}8.10^6 - 2{,}6.10^6 = 0{,}2.10^6$	0,7	E
	" " "	1	600	25	$1{,}1 \cdot 10^6$	$3{,}2.10^6 - 2{,}6.10^6 = 0{,}6.10^6$	0,5	E

Entfernung (Antikathode-Schicht) sowie die Belichtungszeit gehen aus Tabelle 1 hervor, die außerdem die Anzahl absorbierter $h\nu\,\mathrm{cm}^{-2}$ Röntgenstrahlung, die Anzahl entwickelter Körner cm^{-2} und den Quotienten $\varphi = [\text{Körner} \cdot (h\nu)^{-1}]$ enthält, wie er von verschiedenen Beobachtern ermittelt wurde. Die Energie wurde nach den Messungen von Rump* berechnet, die Absorption in der Schicht des Kinepositivfilms wurde nach der früher mitgeteilten Methode zu 1,2% bestimmt. Auf die letzte schon hier verzeichnete Versuchsserie mit Hauff-Ultra-Rapid kommen wir später zu sprechen.

Aus der Zählung (Tabelle 1) geht hervor, daß sich für den einseitig gegossenen Agfa Röntgenfilm ebenso wie in der vorigen Arbeit für den Quotienten φ praktisch der Wert 1 ergibt (in der Nähe der Schwelle); für den Kinepositivfilm wird dieser Wert nur einmal erreicht, das Mittel aus den übrigen Bestimmungen liegt bei $\varphi = 0{,}4$.

Ferner ist zu beachten, daß bei allen untersuchten Emulsionen die Größe φ mit steigender Zahl der entwickelten Körner langsam abnimmt, beim Röntgenfilm z. B. innerhalb des um den Faktor 30 variierten Belichtungsintervalls (von $0{,}28 \cdot 10^6\, h\nu$ bis $9{,}6 \cdot 10^6\, h\nu$) etwa um den Faktor 3 (von $\varphi = 1{,}8$ bis $\varphi = 0{,}6$ im Mittel). Für die Abweichungen lassen sich verschiedene Gründe angeben. Zunächst ersieht man aus Tabelle 1, daß die vier Beobachter B, E, H und N (Spalte 8) Kornzahlen erzielten (Spalte 6), die zum Teil um 300% schwanken. Diese Differenz stammt nicht von der Ungenauigkeit der Zählungen, die sich recht einfach ausführen lassen, sondern sie erklärt sich durch die verschiedenen Auffassungen, die die Beobachter vom Einzelkorn hatten. Die Körner überdecken sich zum Teil auf dem Mikrophotogramm, häufig treten auch mehrere zu einem größeren Klumpen zusammen, und es bleibt dem Beobachter überlassen, wie viele Individuen er in einem solchen Klumpen unterscheidet. Je zahlreicher die Körner sind, desto größer werden diese Schwankungen zwischen den einzelnen Beobachtern werden. Man kann also erwarten, daß die besten Zählungen bei recht geringer Kornzahl zu erhalten sind. Dies ist auch wirklich der Fall, solange man sich mit der Kornzahl der belichteten Schicht deutlich über der Kornzahl der unbelichteten Schicht (Schleier) befindet. Kommt man in die Schwankungen der Schleierkornzählung hinein, so lassen sich überhaupt keine Aussagen mehr über die Zahl der Lichtkörner machen (vgl. weiter unten).

---

* ZS. f. Phys. **43**, 254, 1927.

Die Zählergebnisse lassen übrigens noch einen Vergleich der beiden Emulsionsarten in einer etwas anderen Richtung zu. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind neben den aus Versuch Nr. 3 von Tabelle 1 wiederholten Kornzahlen cm^{-2} für die beiden Schichtarten die Schwärzungen angegeben, die man an den ausgezählten Schichten im Martens-Grünbaumschen Schwärzungsmesser beobachtet (vgl. die durch Kreise markierten Punkte der Schwärzungskurven in Fig. 3a und b). Von diesen Zahlen ist jedoch, um die Schwärzung der Schicht selbst zu kennen, der Lichtverlust mit $s_0 = 0{,}03$ in Abzug gebracht, den der Schichtträger (vornehmlich durch Reflexion) allein verursacht. Bildet man den Quotienten $q = Z : (s - s_0)$, so erhält man diejenige Anzahl Körner jeder Gattung, die erforderlich sind, um die Schwärzung $s = 1$ zu erhalten. Es ergibt sich, daß trotz der erheblichen Fehlergrenzen, die diese Betrachtung enthält, für jede Kornart ein ziemlich konstanter Wert für den genannten Quotienten q herauskommt. (Für Röntgenfilm beträgt $q = 1{,}9 \cdot 10^7$, für Kinepositivfilm $q = 6{,}1 \cdot 10^7$.) Daraus geht hervor, daß das Korn der ersten Emulsion 3,2 mal „deckfähiger" ist als dasjenige der zweiten. Diese „Deckfähigkeit" wächst also mit der Korngröße, sie ist jedoch aus optischen Gründen nicht der Kornfläche proportional.

Tabelle 2.

Vergleich des Deckungsvermögens zweier Kornarten.

Belichtungszeit (sec) (Versuch 2 v. Tab. 1)	Agfa Röntgenfilm			Agfa Kinepositivfilm		
	Kornzahl Z cm^{-2}	$s - s_0$	$q = \frac{Z}{s - s_0}$	Kornzahl Z cm^{-2}	$s - s_0$	$q = \frac{Z}{s - s_0}$
0	$1{,}5 \cdot 10^6$	0,07	$2{,}1 \cdot 10^7$	$1{,}2 \cdot 10^6$	0,02	$6{,}0 \cdot 10^7$
2	$1{,}8 \cdot 10^6$	0,12	$1{,}5 \cdot 10^7$	$1{,}9 \cdot 10^6$	0,03	$6{,}3 \cdot 10^7$
32	$6{,}8 \cdot 10^6$	0,33	$2{,}0 \cdot 10^7$	$4{,}2 \cdot 10^6$	0,07	$6{,}0 \cdot 10^7$
Mittel	—	—	$1{,}9 \cdot 10^7$	—	—	$6{,}1 \cdot 10^7$

Diesen Befund hätte man natürlich ebenso an geschwärzten Flächen ermitteln können, die nicht durch die Wirkung der Röntgenstrahlung, sondern durch diejenige der Lichtstrahlung erzeugt sind. Die Unterschiede in der Einwirkung der beiden Strahlenarten auf die untersuchten photographischen Schichten hatten wir bereits an Fig. 3a und b betrachtet. Vergleichen wir nochmals die der Belichtungszeit von 32″ in Versuch 3 entsprechenden Schwärzungswerte s beider Schichtarten, und zwar einschließlich des Wertes s_0 ($s = 0{,}36$ für Röntgenfilm, $s = 0{,}10$ für Kinepositivfilm), so liegen im Falle der Röntgenstrahlen (Fig. 3a) beide Punkte senkrecht übereinander, während die Schwärzungswerte, in die Kurven

von Fig. 3b übertragen, etwa um den Expositionsfaktor 3 voneinander abweichen; besonders auffällig ist das Verhalten von Zahnfilms, der den aus Fig. 3a entnommenen Wert $s = 0{,}36$ im Vergleich mit dem Röntgenfilm erst bei etwa 20facher Exposition mit Lichtstrahlung erreicht. Der Röntgenfilm ist somit in gleicher Weise für Röntgenstrahlung und Licht „empfindlich", während der Zahnfilm besonders auf Röntgenstrahlung anspricht, eben weil für diese im Gegensatz zur Lichtstrahlung in der Nähe der Schwelle der Wert $\varphi = 1$ ist; dies gilt auch — mit der in diesem Falle für die Größe von φ gemachten Einschränkung — für die Kinepositivkurven, und nur weil die Kornart dieser Schicht (vorwiegend infolge ihrer kleinen Dimension) eine geringere Deckkraft besitzt als die Körner der beiden anderen Emulsionen, erhebt sich die Kinepositivkurve auf Fig. 3a langsamer als die übrigen.

Während wir mit den vorliegenden Beobachtungen beschäftigt waren, veröffentlichte A. March* eine Arbeit, in der er unsere ersten Messungen heranzieht. Ohne zu dem von March eigentlich behandelten Gegenstand Stellung nehmen zu wollen, möchten wir die Gelegenheit benutzen, darauf hinzuweisen, daß uns seine Beobachtungen mit unseren Messungen in Widerspruch zu stehen scheinen.

Berechnet man nämlich aus seinen Belastungsangaben für die Röhre, ihren Abstand, für die Belichtungszeit und aus den mitgeteilten Zählungen die Größe φ, so erhält man Werte in der Gegend $\varphi = 40$ bis 60 entwickelte Körner pro Quant absorbierte Röntgenstrahlung. An der Tatsache, daß er zu seinen Versuchen die Hauff-Ultra-Rapid-Platte genommen hat, kann der Unterschied nicht liegen, denn wir haben uns an besonderen Versuchen (letzte Versuchsserie von Tabelle 1) überzeugt, daß auch bei dieser Schichtart die Werte für φ in der Nähe der Einheit gelegen sind. Auch die Entwicklung des Films oder die Zählmethode können nicht Gründe für die Unstimmigkeit sein, denn March zählt im Mittel 3 bis $6 \cdot 10^6$ Körner cm^{-2} und wir 2 bis $4 \cdot 10^6$ Körner cm^{-2}. Vielmehr scheint die Aufklärung des Widerspruchs in der Bemerkung Marchs zu suchen zu sein, daß er unter seinen Bestrahlungsbedingungen (50 kV, 1 mA, 300 cm Fokus-Plattenabstand) bei 0,05″ Belichtungszeit bereits einen sichtbaren Schwärzungsunterschied erhält, während wir einen solchen unter Innehaltung seiner Versuchsanordnung (einschließlich der Röhrengattung) erst bei 5″ erzielen würden und tatsächlich bei Versuch 4 in Tabelle 1 erst bei 25″ erreicht haben. Andererseits haben wir ver-

* ZS. f. Phys. **46**, 759, 1928

sucht, auch bei kurzen Belichtungszeiten, 0,1 und 0,2"*, Zählungen auszuführen, mit dem Ergebnis, daß wir sowohl für Agfa Röntgenfilm als auch für die Hauff-Ultra-Rapid-Platte ungemein schwankende Werte von φ (zwischen -45 und $+180$) erhielten. Die scheinbar ebenso wie bei March sich ergebenden hohen Zahlen werden einfach (siehe S. 800) dadurch verursacht, daß man sich in der Fehlergrenze der Zählungen (Schwankungen im „Schleierwert" der Schicht) bewegt. Diese selbstverständliche Erscheinung betrachten wir aber, wie gesagt, auch gar nicht als Ursache unserer Diskrequanz mit March, sondern lediglich die Tatsache, daß er mit jener (vermeintlich) geringen Energie** schon einen sichtbaren Schwärzungsunterschied beobachtet. Wie wir glauben, wird sich der Widerspruch leicht aufklären lassen, zumal March weitere Versuche angekündigt hat.

Nach unseren bisherigen Messungen macht also jedes absorbierte $h\nu$ der Wellenlänge 0,5 Å ein Bromsilberkorn entwickelbar, innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen unabhängig von der Art der verwendeten Emulsion. Dieser Befund wird erklärt durch die große Anzahl von Silberatomen (1000 pro $h\nu$), die sich bei der Absorption eines $h\nu$ ausscheiden. Da die Energie des Quants bei der Absorption wahrscheinlich zur Aussendung eines Photoelektrons benutzt wird und dieses Elektron durch Stoß viele andere Silberionen entladet, muß die Anzahl der Silberatome pro $h\nu$ um so kleiner werden, je weicher die Strahlung ist, und schließlich muß diese Zahl pro Korn so gering werden, daß sie nicht immer zur Bildung eines Entwicklungskeims ausreicht. Dann sind mehrere $h\nu$ pro Korn notwendig, um dasselbe entwickelbar zu machen, und wir gelangen zu Verhältnissen, wir wir sie beim sichtbaren und ultravioletten Licht kennen.

Wird andererseits mit härterer Röntgenstrahlung belichtet, so wird die Zahl der Silberatome pro Korn größer, es wird aber noch immer nur ein Korn pro $h\nu$ entwickelt. Ist schließlich das $h\nu$ so groß, daß das primär gebildete Photoelektron aus dem Korn austreten und durch die umgebende Gelatine ein Nachbarkorn mit genügender Energie erreichen kann, so werden auf jedes absorbierte $h\nu$ zwei und mehr ent-

---

* Eine kürzere Belichtungszeit wollten wir nicht anwenden, da wir sonst eine zu geringe Zahl von Stromstößen zur Exposition verwenden.

** Auch die Energiebestimmung von March unterscheidet sich etwas von der unseren; dies fällt indessen ebensowenig ins Gewicht wie der Umstand, daß March bei seinen Rechnungen die Absorption in der Schicht unberücksichtigt läßt, die er für seine Betrachtungen außer acht lassen kann.

wickelte Körner kommen. Man erhält dann Gruppen oder Reihen von nahe aneinanderliegenden Körnern, die den Weg der energiereichen Elektronen photographisch wiedergeben. Ähnliche Erscheinungen sind bei β-Strahlen und besonders bei α-Strahlen beobachtet worden. Sollte sich der Befund von March bestätigen, daß φ bei bestimmter Versuchsanordnung 50 ist, so müßten sich dort auch derartige Korngruppen finden lassen. Wir konnten sie bisher auf unseren Platten nicht beobachten.

Zusammenfassung.

1. Es wird für zwei weitere Schichtarten (Agfa Kinepositiv und Hauff-Ultra-Rapid) gezeigt, daß jedes absorbierte $h\nu$ ein Korn entwickelbar macht.

2. Die Unterschiede von Licht- und Röntgenstrahlschwärzungskurven werden durch Kornbetrachtungen dargetan.

3. Es wird auf eine Diskrepanz zwischen unseren Messungen und denen von March hingewiesen.

Bei unseren Versuchen erfreuten wir uns der Unterstützung durch Herrn Dr. W. Barth und Fräulein P. Höppner, denen wir hierfür unseren besten Dank aussprechen.

Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg; Wissensch. Zentral-Laborat. d. Photogr. Abtlg. d. I. G. Farbenind. A.-G. Wolfen, Kr. Bitterfeld (Agfa Filmfabrik).

Zur Gruppentheorie der Wechselwirkung von Atomen.

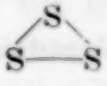
Von **W. Heitler** in Göttingen.

(Eingegangen am 13. September 1928.)

Es wird die Wechselwirkung von beliebig vielen Atomen im Interesse einer Theorie der chemischen Bindung bei mehratomigen Molekülen untersucht.

Einleitung. Die Theorie der homöopolaren chemischen Bindung ist bis jetzt nur für zweiatomige Moleküle* entwickelt worden. Hierbei ergab sich eine völlige Äquivalenz der Theorie mit der Elektronenpaarvorstellung von Lewis: Zwei freie Leuchtelektronen, die zu zwei verschiedenen Atomen gehören, können vermöge ihrer Austauschenergien (die bei der Wechselwirkung zwischen den Atomen auftreten) eine Anziehung der Atome bewirken**. Je eine solche Austauschenergie J_Q zwischen zwei Atomen kann als eine Valenzbindung, symbolisch durch einen Valenzstrich bezeichnet, gedeutet werden. Fast alle typischen und stabilen zweiatomigen Moleküle der Chemie beruhen auf einer solchen Austauschbindung; und umgekehrt: erlaubt die Valenztheorie die Existenz eines zweiatomigen Moleküls, so ist es auch quantenmechanisch möglich.

Einfache Rechnungen zeigen nun schon, daß letzteres für mehr- als zweiatomige Moleküle nicht mehr richtig ist. Ist z. B. S ein Atom mit zwei Leuchtelektronen, so könnte valenztheoretisch ein Molekül



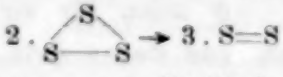
existieren. Indessen ist die Austauschenergie eines solchen Moleküls Null (§ 4). Auch Kettenbildungen –S–S–S–··· scheinen nicht leicht möglich***.

---

* Auch auf Moleküle vom Typ NH_3, CH_4 ..., wo ein Zentralatom von den übrigen Atomen umgeben ist, dürfte die bisherige Theorie anwendbar sein.

** Dabei ist nur eine Annahme über das Vorzeichen und die Größenordnung der Austauschenergie J_Q gemacht ($J_Q < 0$), die in den ersten Reihen des periodischen Systems sicher richtig ist. Vgl. dazu W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

*** Tatsächlich sind längst nicht alle valenztheoretisch möglichen Moleküle bekannt. Zieht man aber die Erfahrung heran, so muß man zwischen mechanischer und thermodynamischer Stabilität unterscheiden. Würde das genannte S_3-Molekül mechanisch stabil sein, so könnte es trotzdem nach der Formel



zerfallen, und würde es auch tun, wenn die Bindungsenergie eines Valenzstriches für S_2 und S_3 die gleiche ist. In unserer ganzen Theorie handelt es sich stets um mechanische Stabilität. Die Unterscheidung macht auch Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928.

Die Frage, wie weit mehratomige Austauschmoleküle existieren, ist wohl sehr wichtig. Insbesondere scheint es interessant zu wissen, ob die stabilen Kettenbildungen, zu denen vierwertige Atome neigen (organische Chemie, Diamantgitter), zu unserer Kategorie Bindung gehören (die Chemiker würden es wohl annehmen).

Als Vorbereitung hierzu ist die folgende Note gedacht. Wir werden die Wechselwirkung von beliebig vielen Atomen mit je beliebig vielen Leuchtelektronen untersuchen. Die mathematischen Hilfsmittel dazu sind schon zum größten Teile in der physikalischen Literatur, der Rest jedenfalls in der mathematischen bereitgestellt*.

Besonders bequem zeigte sich eine Arbeit von M. Delbrück, der das Vorhandensein von abgeschlossenen Schalen bei der gruppentheoretischen Störungsrechnung streng und sehr elegant behandelt. Beim Durchlesen der Arbeit sieht man aber sofort, daß damit allgemeiner die Wechselwirkung von beliebig vielen mechanischen Systemen $1, 2 \ldots i, \ldots \vartheta$ mit $n_1, n_2 \ldots n_i \ldots n_\vartheta$ Elektronen geliefert wird, sofern sich diese alle in dem symmetrischen Termsystem mit der partitio $n_i = n_i$ befinden [solche Systeme können allerdings nur für $n_i \leqq 2$ vorkommen (Pauliprinzip)]. Bei dem chemischen Problem handelt es sich aber um die Wechselwirkung von Atomen, die sich in dem antisymmetrischen Termsystem mit der partitio

$$n_i = 1 + 1 + \cdots + 1$$

befinden. (Wir sprechen im folgenden einfach von antisymmetrischen Atomen.)

Der Übergang kann in sehr einfacher Weise dadurch geschehen, daß man dasjenige Termsystem betrachtet, das reziprok ist zu dem Termsystem, in dem sich das ganze, aus den ϑ Atomen bestehende mechanische System befindet (partitio:

$$n \equiv n_1 + \cdots + n_\vartheta = 2 + 2 + \cdots + 2 + 1 + \cdots + 1).$$

Die Behandlung der Wechselwirkung von Atomen, die sich weder in dem symmetrischen noch in dem antisymmetrischen Termsystem befinden, könnte — wenn sie je Interesse haben sollte — in ähnlicher Weise geschehen.

§ 1. Die ϑ Atome $1 \cdots \vartheta$ seien für sich durch Eigenfunktionen $\varphi_1(n_1) \ldots \varphi_\vartheta(n_\vartheta)$ beschrieben, von denen jede antisymmetrisch in ihren

* Wir werden zitieren: W. Heitler, ZS. f. Phys. **47**, 835, 1928 mit I; M. Delbrück, ebenda **51**, 181, 1928 mit II; J. Schur, Dissertation, Berlin 1901, mit Diss.

n_i Elektronen sei. Eine Eigenfunktion des ungestörten Gesamtsystems (die ϑ Atome zusammen gedacht) ist

$$\varphi_E = \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_\vartheta. \tag{1}$$

Die Gruppe der $n!$ Permutationen der

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_\vartheta$$

Elektronen werde $\mathfrak{S}$ genannt. Diejenige Untergruppe von $\mathfrak{S}$, die nur die n_1 ersten Elektronen unter sich, nur die n_2 zweiten Elektronen unter sich, ... nur die n_ϑ ϑ-ten Elektronen unter sich vertauscht, heiße $\mathfrak{g}_{n_1, n_2 \ldots n_\vartheta}$, ihre Ordnung ist

$$h_g = n_1!\, n_2! \ldots \cdot n_\vartheta! \tag{2}$$

Dann kann man $\mathfrak{S}$ nach linksseitigen Nebengruppen zerlegen:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{g} + \mathfrak{g} X_2 + \cdots + \mathfrak{g} X_\alpha. \tag{3}$$

$$\alpha = \frac{1}{h_g} n!$$

Dabei ist X_η ein Element außerhalb des Komplexes*

$$\mathfrak{g} + \mathfrak{g} X_2 + \cdots + \mathfrak{g} X_{\eta-1}.$$

Die Einteilung (3) bleibt ungeändert, wenn man jedes X_η mit einem beliebigen Element γ aus $\mathfrak{g}$ von links multipliziert.

Die übrigen Eigenfunktionen, die mit (1) entartet und linear unabhängig sind, erhält man, indem man in der rechten Seite von (1) die Permutationen $X_2 \ldots X_\alpha$ einsetzt. Ist H die Störungsfunktion, die die Wechselwirkung zwischen den ϑ Atomen beschreibt, so wird die Störungsenergie zwischen den Atomen in erster Näherung gegeben durch**

$$\begin{vmatrix} J_E - \varepsilon & J_{X_2} & \cdots & J_{X_\alpha} \\ J_{X_2^{-1}} & J_E - \varepsilon & & \\ \vdots & & \ddots & \\ J_{X_\alpha^{-1}} & & & J_E - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{4}$$

mit

$$J_R = \int H \varphi_E \varphi_R.$$

* Gruppenelemente bezeichnen wir mit lateinischen, wenn sie zu einer Untergruppe gehören mit griechischen Buchstaben, Elementenkomplexe mit deutschen.

** Hier ist Orthogonalität von $\varphi_1 \ldots \varphi_\vartheta$ vorausgesetzt, was nur näherungsweise erfüllt ist. Die Berücksichtigung dieses Umstandes bietet keine großen Schwierigkeiten. Als Effekt von höherer Ordnung wäre sie aber zusammen mit anderen Effekten zu behandeln. Ferner haben wir so getan, als ob in der Hamiltonfunktion des Gesamtsystems ein kleines Störungsglied H abtrennbar wäre. Die Modifikationen, die hier nötig sind und die nur auf eine etwas andere Definition der J_R hinauslaufen, gehen aus der Arbeit von W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927, hervor.

R sei in Zukunft immer ein Element aus

$$E, X_2, \ldots X_\alpha.$$

Die α-reihige Säkulargleichung (4) liefert α verschiedene Wechselwirkungsenergien. Unsere Aufgabe ist, (4) in Primfaktoren zu zerlegen.

Wir führen eine Funktion η_P ein, die die Eigenschaft hat:

$$\eta_P = \pm 1, \tag{5}$$

je nachdem, ob P aus einer geraden Anzahl von Transpositionen gebildet ist (oberes Vorzeichen) oder aus einer ungeraden Anzahl (unteres Vorzeichen). Dann ist ersichtlich

$$J_{\gamma R} = \eta_\gamma J_R \tag{6}$$

(γ ist immer ein Element aus $\mathfrak{g}$). Ferner gilt allgemein

$$\eta_P \cdot \eta_Q = \eta_{PQ} = \eta_{QP}. \tag{7}$$

Sei $\left({}^{\sigma}a^P_{\lambda\mu}\right)$ eine irreduzible Darstellung der symmetrischen Gruppe $\mathfrak{G}$. (Der Index σ bezeichnet die Darstellung.) Aus ihr gewinnt man eine neue irreduzible Darstellung

$$\left({}^{\sigma^*}a^P_{\lambda\mu}\right) = \eta_P \left({}^{\sigma}a^P_{\lambda\mu}\right). \tag{8}$$

Die Darstellungseigenschaft von (8) folgt aus (7), die Irreduzibilität daraus, daß η_R nur ein Zahlenfaktor ist. (8) nennen wir die zu σ reziproke Darstellung σ^* †. Dasselbe gilt natürlich auch von den irreduziblen Darstellungen der Untergruppe $\mathfrak{g}$. Ist insbesondere $\{1\}_P$ die identische (symmetrische) Darstellung, die jedem Element P die einreihige Matrix $\{1\}$ zuordnet, so ist $\{\eta_P\}$ die Darstellung, die zu $\{1\}$ reziprok ist, wir nennen sie die antisymmetrische Darstellung.

Die irreduziblen Faktoren der Säkulargleichung (4) erhält man auf folgende Weise: Wir reduzieren wie in I die irreduzible Darstellung $\left({}^{\sigma}a^P_{\lambda\mu}\right)$ von $\mathfrak{G}$ auf die Untergruppe $\mathfrak{g}$ aus. Dann sind die Matrizen $\left({}^{\sigma}a^\gamma_{\lambda\mu}\right)$ in eine Reihe von irreduziblen Darstellungen von $\mathfrak{g}$ zerlegt. Hierbei möge die antisymmetrische Darstellung $\{\eta_\gamma\}$ von $\mathfrak{g}$ im ganzen f'_σ-mal vorkommen und die f'_σ ersten Zeilen und Kolonnen einnehmen.

Wir behaupten, daß die f'_σ-reihige Säkulargleichung ††

$$\left| \sum_{R=E}^{X_\alpha} {}^{\sigma}a^R_{ik} (J_R - \varepsilon\, \delta_R) \right| = 0 \tag{9}$$

† J. Schur gebraucht den Ausdruck assoziiert statt reziprok.

†† Man erhält also die Matrizen a^P_{ik}, indem man aus den Matrizen $a^P_{\lambda\mu}$ ($a^\gamma_{\lambda\mu}$ ist als Darstellung von $\mathfrak{g}$ ausreduziert) ein Quadrat der Seitenlänge f' ausschneidet.

($\delta_R = 1$ oder 0, je nachdem ob $R = E$ ist oder nicht) mit

$$i, k = 1, 2 \ldots f'_o$$

ein Faktor von (4) ist.

Wir beweisen zunächst einige Hilfsformeln. Es sei $l > f'$. War $(a^{l'}_{\lambda\mu})$ auf $\mathfrak{g}$ ausreduziert, so ist es auch $(*a^{l'}_{\lambda\mu})$. Die ersten f' Zeilen und Kolonnen von $(a^{\gamma}_{\lambda\mu})$ bildeten die Darstellung $\{\eta_\gamma\}$ von $\mathfrak{g}$; folglich bilden die f' ersten Zeilen und Kolonnen von $(*a^{\gamma}_{\lambda\mu})$ die identische Darstellung $\{1\}$ von $\mathfrak{g}$. Außerhalb dieser f' Zeilen und Kolonnen kommt letztere nicht mehr vor. $*a^{\gamma}_{lm}$ ist folglich ein Element einer irreduziblen Darstellung von $\mathfrak{g}$, welche nicht die identische ist. Also verschwindet $\sum_\gamma *a^{\gamma}_{lm}$ nach den Fundamentalrelationen der Koeffizienten irreduzibler Darstellungen

Für $i \leqq f'$ ist dagegen $*a^{\gamma}_{im}, *a^{\gamma}_{km} = \delta_{im}$. Hieraus folgen ohne weiteres die Gleichungen

$$*a^{\gamma R}_{ik} = \sum_m *a^{\gamma}_{im} *a^{R}_{mk} = *a^{R}_{ik}$$

$$a^{\gamma R}_{ik} J_{\gamma R} = \eta_\gamma a^{\gamma R}_{ik} J_R = \eta_R *a^{\gamma R}_{ik} J_R = \eta_R *a^{R}_{ik} J_R = a^{R}_{ik} J_R, \quad (10\,\mathrm{a})$$

und für $l > f'$

$$\sum_\gamma a^{\gamma R}_{li} J_{\gamma R} = \sum_{\gamma, m} *a^{\gamma}_{lm} a^{R}_{mi} J_R = 0. \quad (10\,\mathrm{b})$$

Die linearen Gleichungen, deren Bestehen das Verschwinden von (4) erfordert, mögen lauten:

$$\sum_R b_R (J_{S^{-1}R} - \varepsilon \delta_{S^{-1}R}) = 0, \quad S = E, X_2, \ldots X_a, \quad (11)$$

wo die b_R α Variablen sind. Setzt man in der üblichen Weise†

$$b_R = \sum_{k=1}^{f'} a^{R}_{ik} b_k,$$

so folgt

$$\sum_{R,k} a^{R}_{ik} b^k (J_{S^{-1}R} - \varepsilon \delta_{S^{-1}R}) = \sum_R \sum_k \sum_{l=1}^{f} b_k (a^{S}_{il} a^{S^{-1}R}_{lk} J_{S^{-1}R} - \varepsilon a^{S}_{ik}).$$

$S^{-1}R$ durchläuft alle Nebengruppen. Man kann also die Gleichung nach (3) fortsetzen:

$$= \frac{1}{h_\mathfrak{g}} \sum_{R,\gamma} \sum_k \sum_{l=1}^{f} b_k a^{S}_{il} (a^{\gamma R}_{lk} J_{\gamma R} - \varepsilon \delta_{lk}) \dagger\dagger.$$

† E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883 und II.

†† Anmerkung bei der Korrektur. Wie ich leider erst nachträglich bemerkte, beruht diese Gleichung auf einem Fehlschluß. Über die Richtigkeit der Säkulargleichung (9) kann aber kein Zweifel sein; insbesondere kann man ganz leicht sehen, daß man genau zu (9) mit allen Konsequenzen geführt wird, wenn man den gleichen Weg wie in I beschreitet. Alle folgenden Betrachtungen (§ 2 bis 4) bleiben deshalb unberührt.

Wegen (10b) braucht die Summation über l nur bis f' (statt bis f) ausgedehnt werden. Man kann also $l \leqq f'$ annehmen. Setzt man den Koeffizienten von a^S_{il} Null, d. h.:

$$\sum_R \sum_k b_k a^R_{ik} (J_R - \varepsilon \delta_R) = 0, \quad \text{wo} \quad i, k \leqq f',$$

was das Bestehen von (9) zur Folge hat, so wird also (11) befriedigt, w. z. b. w. Genau wie in II beweist man auch die Irreduzibilität von (9).

Die Säkulargleichung (9) liefert f'_σ verschiedene Wechselwirkungsenergien ε^σ_ν der $\mathfrak{H}$ antisymmetrischen Atome, die alle zu dem gleichen Termsystem σ des Gesamtsystems (die $\mathfrak{H}$ Atome) gehören.

§ 2. Wir wollen nunmehr 1. f'_σ, 2. den Mittelwert der f'_σ Terme sowie 3. den Mittelwert der Quadrate der f'_σ Terme bestimmen.

Ist $\left({}^\sigma a^P_{\lambda\mu}\right)$ eine irreduzible Darstellung von $\mathfrak{S}$ und sind $\left({}^\sigma a^\gamma_{\lambda\mu}\right)$ diejenigen Matrizen, die zu den in $\mathfrak{g}$ enthaltenen Elementen gehören, so wollen wir mit J. Schur† die Größe

$$\frac{1}{h_g} \sum_\gamma {}^\sigma\chi_\gamma = {}^\sigma\Phi_{n_1, n_2 \ldots} = \frac{1}{h_g} {}^\sigma\Psi_{n_1, n_2 \ldots}$$

die Charakteristik der Untergruppe $\mathfrak{g}_{n_1, n_2 \ldots}$ nennen.

1. Die Zahl f'_σ ergibt sich aus dem ohne weiteres aus den Fundamentalrelationen der Gruppencharaktere fließenden Satz††: Reduziert man $\left(a^P_{\lambda\mu}\right)$ auf $\mathfrak{g}_{n_1, n_2 \ldots}$ aus, und kommt dann die identische Darstellung von $\mathfrak{g}$ p-mal vor, so ist

$$p = \Phi_{n_1, n_2 \ldots}$$

Die identische Darstellung kommt aber, wie in § 1 bemerkt, f'_σ-mal bei der Reduktion der reziproken Darstellung $\left({}^{\sigma^*} a^P_{ik}\right)$ vor. Also ist

$$f'_\sigma = {}^{\sigma^*}\Phi_{n_1, n_2 \ldots} \tag{12}$$

2. Die Summe der f'_σ Terme ist nach (9) und (10a)

$$\sum_{\nu=1}^{f'_\sigma} \varepsilon^\sigma_\nu = \sum_R \sum_{i=1}^{f'_\sigma} {}^\sigma a^R_{ii} J_R = \sum_R \sum_i {}^\sigma a^{\gamma R}_{ii} J_{\gamma R}$$

$$= \frac{1}{h_g} \sum_{i=1}^{f'_\sigma} \sum_R \sum_\gamma \eta_\gamma {}^\sigma a^{\gamma R}_{ii} J_R = \frac{1}{h_g} \sum_{\gamma, R, i}^{\sigma^*} a^{\gamma' R}_{ii} \eta_R J_R, \tag{13}$$

letzteres wegen $\eta^2_R = 1$ und $\eta_\gamma \eta_R = \eta_{\gamma R}$. Die Summation über i darf man bis f_σ statt bis f'_σ ausdehnen, da

$$\sum_\gamma {}^\sigma a^{\gamma R}_{ii} = \sum_\gamma \sum_m {}^{\sigma^*} a^\gamma_{im} {}^{\sigma^*} a^R_{mi} = 0, \quad \text{wenn} \quad i > f'_\sigma.$$

† Diss. S. 28.

†† Es gilt allgemein $\sum_S {}^\sigma\chi^S = 0$, wenn σ nicht die identische Darstellung bedeutet.

Also wird

$$\sum_\nu \varepsilon_\nu^\sigma = \frac{1}{h_g} \sum_\gamma \sum_R {}^{\sigma\bullet}\chi^{\gamma R}\, \eta_R J_R. \tag{14}$$

Diese Mittelwertformel ist ähnlich wie die, die bei der Wechselwirkung von symmetrischen Atomen auftritt†, nur fehlt dort der * und η_R. Für den Fall von zwei Atomen wurde (14) von F. London†† hergeleitet. Hier ist, wie von F. London bewiesen wurde,

$$f_\sigma' = 1.$$

3. Ganz analog kann man auch die Heisenbergsche Ableitung††† von $\sum_\nu (\varepsilon_\nu^\sigma)^2$ auf unseren Fall übertragen. Wir geben gleich das Resultat an:

$$\sum_\nu (\varepsilon_\nu^\sigma)^2 = \frac{1}{h_g^2} \sum_{\gamma\gamma' R R'} {}^{\sigma\bullet}\chi^{\gamma R \gamma' R'}\, \eta_R \eta_{R'} J_R J_{R'}. \tag{15}$$

§ 3. Das chemische Problem erfordert die Auswertung von (12), (14), eventuell auch (15). Für den Fall von zwei Atomen, wo $f_\sigma' = 1$, liefert (14), wie man ausrechnen kann, die vom Verfasser auf etwas anderem Wege abgeleitete Formel (33) I††††, wenn man dabei nur diejenigen R (neben E) in Betracht zieht, die Vertauschungen von zwei Elektronen bedeuten. [Am leichtesten, indem man auf die erste Gleichung (13) zurückgeht.] Dies ist die Formel, die gerade in deutlicher Weise die Äquivalenz der Lewisschen Vorstellung mit der quantenmechanischen Theorie zeigt.

Handelt es sich aber um die Wechselwirkung einer größeren Zahl von Atomen, so ist die Ausrechnung von außerordentlich vielen Gruppencharakteren notwendig, und zwar durchaus nicht nur von Charakteren, die zu einfachen Permutationsklassen gehören.

Diese Aufgabe kann man sehr wesentlich vereinfachen. Mit Hilfe einiger von J. Schur§ hergeleiteten Beziehungen läßt sich nämlich die Charakteristik einer Untergruppe $\Phi_{n_1, n_2} \ldots$ auch unmittelbar erhalten, einfacher noch als die Charaktere selbst. Damit ist zunächst f_σ' gegeben. Aber auch die in (14) vorkommenden $\sum_\gamma \chi^{\gamma R}$ erhält man leicht,

---

† Vgl. H und W. Heitler, ZS. f. Phys. **46**, 47, 1927.

†† F. London, ZS. f. Phys. **50**, 24, 1928.

††† W. Heisenberg, l. c.

†††† Hieraus geht übrigens hervor, daß die von F. London (l. c.) kritisierte Entkopplung der Elektronen innerhalb eines Atoms, die in I als Gedankenexperiment vorübergehend vorgenommen wurde, unwesentlich ist; in der vorliegenden Note ist von Entkopplung nicht die Rede.

§ Diss. S. 30/31. Vgl. auch das soeben erschienene Buch von H. Wegl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Kap. V.

wenn man die Nebengruppe $\mathfrak{g}\,R$ als Summe und Differenz einiger weniger Untergruppen darstellt (vgl. § 4).

Die Berechnung der Gruppencharaktere geschah in folgender Weise: Man bildete die Charakteristik

$$\left.\begin{aligned}\Phi_\sigma = \sum_\alpha \frac{{}^\sigma\chi_{\alpha_1\alpha_2\dots\alpha_n}}{\alpha_1!\,\alpha_2!\dots\alpha_n!}\left(\frac{s_1}{1}\right)^{\alpha_1}\left(\frac{s_2}{2}\right)^{\alpha_2}\cdots\left(\frac{s_n}{n}\right)^{\alpha_n}\\ (\alpha_1 + 2\,\alpha_2 + \cdots + n\,\alpha_n = n)\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

(in I war $\frac{s_i}{i} = x_i$ gesetzt).

Ferner die Funktionen

$$\left.\begin{aligned}p_\nu = \sum \frac{1}{\alpha_1!\,\alpha_2!\dots\alpha_\nu!}\left(\frac{s_1}{1}\right)^{\alpha_1}\left(\frac{s_2}{2}\right)^{\alpha_2}\cdots\left(\frac{s_\nu}{\nu}\right)^{\alpha_\nu}\\ (\alpha_1 + 2\,\alpha_2 + \cdots + \nu\,\alpha_\nu = \nu).\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Gehört σ zur partitio $n = \lambda_1 + \cdots + \lambda_\varrho$ $(\lambda_1 \leqq \lambda_2 \leqq \cdots \leqq \lambda_\varrho)$, so war

$$\Phi_\sigma = \begin{vmatrix} p_{\lambda_1} & \cdots & p_{\lambda_1-\varrho+1} \\ \vdots & & \\ p_{\lambda_\varrho+\varrho-1} & \cdots & p_{\lambda_\varrho} \end{vmatrix} \tag{18}$$

Durch Koeffizientenvergleich folgten die ${}^\sigma\chi_{\alpha_1,\alpha_2\dots}$.

Wir setzen nun mit Schur:

$$\begin{aligned} s_1 &= \omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_n, \\ s_2 &= \omega_1^2 + \omega_2^2 + \cdots + \omega_n^2, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} s_1^{\alpha_1} &= \sum \omega_1^{\alpha_{11}}\,\omega_2^{\alpha_{21}}\dots, \\ s_2^{\alpha_2} &= \sum \omega_1^{2\,\alpha_{12}}\,\omega_2^{2\,\alpha_{22}}\dots, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

zu summieren bzw. über alle ganzzahligen Lösungen von

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{11} + \alpha_{21} + \cdots &= \alpha_1, \\ \alpha_{12} + \alpha_{22} + \cdots &= \alpha_2, \\ &\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

Wir betrachten den Koeffizienten $b^{n_1 n_2\dots}_{\alpha_1\alpha_2\dots}$ von $\omega_1^{n_1}\,\omega_2^{n_2}\dots$ in dem Produkt $s_1^{\alpha_1}\,s_2^{\alpha_2}\dots$ Wir erhalten ihn, indem wir noch verlangen

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{11} + 2\,\alpha_{12} + \cdots &= n_1, \\ \alpha_{21} + 2\,\alpha_{22} + \cdots &= n_2, \\ &\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{19b}$$

wobei $n_1 + n_2 + \cdots = \alpha_1 + 2\,\alpha_2 + \cdots = n$.

Die Zahl der ganzzahligen Lösungen von (19a) und (19b) bei festen $\alpha_1, \alpha_2 \cdots n_1, n_2 \cdots$ ist $b^{n_1 n_2 \cdots}_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots}$

Frobenius† hat nun gezeigt, daß die Zahl der Permutationen $g^{n_1 n_2 \cdots}_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots}$, die in der Untergruppe $\mathfrak{H}_{n_1, n_2 \cdots}$ enthalten sind und die aus α_1 Zykeln der Ordnung 1, α_2 Zykeln der Ordnung 2 usw. bestehen, ebenfalls durch die Zahl der Lösungen von (19) bestimmt wird. Es ist nämlich

$$\frac{1}{n_1!\, n_2! \ldots} g^{n_1 n_2 \cdots}_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots} = \frac{1}{1^{\alpha_1} 2^{\alpha_2} \ldots \alpha_1!\, \alpha_2! \ldots} b^{n_1 n_2 \cdots}_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots} \tag{20}$$

Also ist der Koeffizient von $\omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \ldots$ in

$$\frac{1}{\alpha_1!\, \alpha_2! \ldots} \left(\frac{s_1}{1}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{s_2}{2}\right)^{\alpha_2} \cdots \quad \text{gleich} \quad \frac{1}{n_1!\, n_2! \ldots} g^{n_1 n_2 \cdots}_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots}$$

Führt man in (16) die Summation über alle α aus, so wird der Koeffizient von $\omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \ldots$ in Φ gleich

$$\sum_{\alpha} \frac{\chi^{\alpha_1 \alpha_2 \cdots}}{n_1!\, n_2! \ldots} g^{n_1 n_2 \cdots}_{\alpha_1 \alpha_2 \cdots} = \frac{1}{h_g} \sum_{\gamma} \chi^{\gamma} = \Phi_{n_1 n_2 \cdots}$$

Also ist schließlich

$$\Phi_\sigma = \sum {}^{\sigma}\Phi_{n_1 n_2 \cdots} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \cdots \tag{21}$$

(zu summieren über $n_1 + n_2 + \cdots = n$).

Analog ist

$$p_\nu = \sum \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \cdots \tag{22}$$

(zu summieren über $n_1 + n_2 + \cdots = \nu$).

Aus (18), (21) und (22) folgen durch Koeffizientenvergleich alle ${}^{\sigma}\Phi_{n_1 n_2 \cdots}$

Für den späteren Gebrauch berechnen wir einige Beispiele. Wir setzen $n = 6$, und die partitio von σ

$$\sigma\colon\ 6 = 2 + 2 + 2,$$

also von

$$\sigma^*\colon\ 6 = 3 + 3.$$

Nach (18) ist dann

$${}^{\sigma^*}\Phi = p_3^2 - p_2 p_4$$

oder

$${}^{\sigma^*}\Phi = \sum \omega_1^{\vartheta_1 + \zeta_1} \omega_2^{\vartheta_2 + \zeta_2} \omega_3^{\vartheta_3 + \zeta_3} - \sum \omega_1^{\xi_1 + \eta_1} \omega_2^{\xi_2 + \eta_2} \omega_3^{\xi_3 + \eta_3}$$

zu summieren über alle Lösungen von

$$\vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 = 3, \qquad \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = 2,$$
$$\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 = 3, \qquad \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 = 4.$$

† G. Frobenius, Berl. Ber. 1900, S. 517.

Schaut man nach, wie oft in diesen Summen

$$\begin{aligned}\vartheta_1 + \zeta_1 &= \xi_1 + \eta_1 = n_1,\\ \vartheta_2 + \zeta_2 &= \xi_2 + \eta_2 = n_2,\\ \vartheta_3 + \zeta_3 &= \xi_3 + \eta_3 = n_3\end{aligned}$$

vorkommt, so findet man

$$\left.\begin{aligned} {}^{\sigma^*}\Phi_{222} &= 1 \quad \text{und} \quad {}^{\sigma^*}\Psi_{222} = 2!\,2!\,2! = 8,\\ {}^{\sigma^*}\Phi_{321} &= 1 \qquad\quad {}^{\sigma^*}\Psi_{321} = 3!\,2!\,1! = 12,\\ {}^{\sigma^*}\Phi_{42} &= 0 \qquad\quad {}^{\sigma^*}\Psi_{42} = 0.\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

§ 4. Als Beispiel zur Berechnung von $\sum_\gamma \chi^{\gamma R}$ denken wir uns eine Kette von zweiwertigen Atomen in gleichem Abstand

$$\text{S—S—S—}\cdots,$$

deren Elektronen wir folgendermaßen numerieren:

$$\begin{array}{cccc} 1{,}2 & 3{,}4 & 5{,}6 & \ldots \\ -\text{S}- & -\text{S}- & -\text{S}- & \end{array}$$

Die Untergruppe, die nur die Elektronen innerhalb eines Atoms vertauscht, ist also zu bezeichnen $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_{222}\ldots$ Die Wechselwirkung zwischen den Atomen besteht in erster Näherung — abgesehen von ihrer Coulombschen Wechselwirkung J_E — aus den Austauschen zwischen je zwei Elektronen zweier benachbarter Atome. (Die Wechselwirkung nicht benachbarter Atome dürfen wir getrost vernachlässigen.) Ist Q_1 ein solcher Austausch, etwa $Q_1 = (1\,3)$, so enthält die Nebengruppe $\mathfrak{g}\,Q_1$ die Elemente

$$\mathfrak{g}\,Q_1 = \left\{\begin{array}{llll} (1\,3), & (1\,2\,3), & (1\,3\,4), & (1\,2\,3\,4),\\ (1\,3)\,(5\,6), & (1\,2\,3)\,(5\,6), & (1\,3\,4)\,(5\,6), & (1\,2\,3\,4)\,(5\,6),\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & \end{array}\right.$$

usw.

Weitere Nebengruppen erhält man für

$$Q_2 = (1\,4), \quad Q_3 = (2\,3), \quad Q_4 = (2\,4).$$

Für alle diese 4 Q gilt

$$J_{Q_1} = J_{Q_2} = J_{Q_3} = J_{Q_4} = J_Q,$$

denn alle bedeuten die Vertauschung zweier Elektronen zwischen den beiden ersten Atomen. Hiermit sind auch alle Permutationen erschöpft, die den einfachen Transpositionen zwischen den beiden ersten Atomen entsprechen.

Bei der Bildung von $\sum_R \sum_\gamma \chi^{\gamma R} J_R \eta_R$ hat man über alle Elemente des Komplexes

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{g}\,Q_1 + \mathfrak{g}\,Q_2 + \mathfrak{g}\,Q_3 + \mathfrak{g}\,Q_4$$

zu summieren; für jedes Element R aus $\mathfrak{R}$ ist

$$J_R \eta_R = -J_Q,$$

da $\eta_{(13)} = \eta_{(14)} = \cdots \eta_{(24)} = -1$. Man braucht also nur berechnen*:

$$\sum_{P<\mathfrak{R}} \chi^P.$$

Die Größe $-\frac{1}{h_g} J_Q \sum_{P<\mathfrak{R}} \chi^P$ stellt den Anteil in der Mittelwertformel $\sum_\nu \varepsilon_\nu$ dar, der von den Austauschen zwischen den beiden ersten Atomen herrührt. Die entsprechenden Glieder für die anderen Paare benachbarter Atome sind aus Symmetriegründen genau so groß. (Die Abstände sind gleich.) Also ist

$$\sum_\nu \varepsilon_\nu^a = J_E \cdot f_a' - \frac{\frac{n}{2}}{h_{g_{222}\cdots}} J_Q \sum_{P<\mathfrak{R}} \sigma^a \chi^P, \qquad (24)^{**}$$

wenn $\frac{n}{2}$ die Zahl der Atome ist.

Wir haben uns in (24) auf diejenigen J_Q beschränkt, die Vertauschungen von je zwei Elektronen entprechen. Es ist durchaus möglich, daß auch, wie F. London betont, die höheren Permutationen einen merklichen Beitrag zur Wechselwirkungsenergie liefern. Bindungen, die auf solch höheren Austauschen beruhen, würde man indessen nicht als „Valenzbindungen" im Sinne von Lewis ansehen. Sie würden einen anderen Typ Bindung repräsentieren. Es ist daher wohl gerechtfertigt, zuerst zu untersuchen, wie weit Valenzbindungen bei mehratomigen Molekülen vorkommen***.

$\sum_{P<\mathfrak{R}} \chi^P$ ist leicht zu berechnen, wenn man $\mathfrak{R}$ als Summe und Differenz von Untergruppen darstellt. Hierbei darf man zwei Untergruppen als gleich betrachten, wenn sie sich nur durch eine Umnumerierung der Elektronen unterscheiden. Man zählt leicht ab, daß

$$\mathfrak{R} = \tfrac{2}{3}(\mathfrak{g}_{422}\cdots + 2\cdot\mathfrak{g}_{3122}\cdots) - 2\,\mathfrak{g}_{2222}\cdots$$

(Für jedes $\mathfrak{g}$ ist die Summe der Indizes $= n$.) Daraus folgt

$$\sum_{P<\mathfrak{R}} \chi^P = \tfrac{2}{3}(\psi_{422}\ldots + 2\,\psi_{3122}\ldots) - 2\,\psi_{2222}\ldots \qquad (25)$$

---

* $P < \mathfrak{R}$ bedeutet, daß P im Komplex $\mathfrak{R}$ enthalten ist.

** Bei einer offenen Kette wäre statt $\frac{n}{2}$ $\frac{n}{2} - 1$ zu setzen.

*** Die Berücksichtigung dieser höheren Austauschglieder ist natürlich in (14) und (15) mit enthalten. Allerdings ist von den zugehörigen Integralen J_R noch gar nichts bekannt.

Endlich rechnen wir diese Größe für das in der Einleitung erwähnte Molekül aus, also für $n = 6$. Wenn überhaupt, so haben wir nach allen bisherigen Erfahrungen Molekülbildung für das Termsystem

$$\sigma\colon\ 6 = 2 + 2 + 2$$

zu erwarten, also für

$$\sigma^*\colon\ 6 = 3 + 3.$$

Die Werte (23) des § 3 liefern sofort

$$\sum_{P<\mathfrak{R}} {}^{\sigma^*}\chi^P = 0 \qquad \text{oder} \qquad \sum_{\nu} {}^{\sigma}\varepsilon_\nu = J_E f'_\sigma.$$

Da ${}^{\sigma^*}\Phi_{222} = f'_\sigma = 1$, haben wir nicht nur die Summe mehrerer Terme des Termsystems σ erhalten, sondern den (einzigen) Termwert selbst. Die Wechselwirkung besteht in erster Näherung nur aus der Coulombschen, die Austauschenergie ist Null.

Auf dieselbe Weise kann man sich leicht überzeugen, daß dagegen z. B. für das NH_3-Molekül eine Austauschenergie $+ 3 J_Q$ existiert, entsprechend drei vorhandenen Valenzstrichen.

Übersicht: Zahl der Wechselwirkungsweisen von ϑ antisymmetrischen Atomen mit $n_1 \ldots n_\vartheta$ Elektronen: Formel (12). Mittelwert und Quadratmittelwert der Wechselwirkungsenergie: (14) und (15). Methode zur Auswertung von (12), (14), (15) und Beispiele: § 3, § 4.

Baden-Baden, 12. September 1928.

Das Vektorgerüst des Atoms nach der Quantenmechanik.

Von **E. Fues** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1928.)

Es wird eine einfache quantenmechanische Deutung der in der alten Quantentheorie viel benutzten Additionsgesetze der Impulsmomentvektoren gegeben und einige Beziehungen zwischen den Gruppencharakteren der Drehgruppe des dreidimensionalen Raumes abgeleitet.

In der alten Quantentheorie spielen die Impulsmomentvektoren und ihr quantenmäßiges Zusammenwirken eine große Rolle. Die Richtungsquantelung im äußeren Felde eröffnete das Verständnis des Zeemaneffekts, das Zusammenwirken von Bahnimpulsmoment und Spin der einzelnen Elektronen sowie ihrer Resultanten erlaubte eine Beschreibung der Multiplettgesetzmäßigkeiten, die Russell-Saunders-Hundsche Deutung der Spektren beruhte auf dieser Vorstellung. Nicht nur der allgemeine Spektraltyp, auch Einzelheiten, wie Größe der Aufspaltung, Abstandsverhältnisse, statistische Gewichte und Intensitätsregeln ließen sich damit verständlich machen*.

Die Vorstellung ist denkbar einfach. Es gilt die Regel: Zwei zu koppelnde Vektoren $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ treten unter solchen Winkeln zu Resultierenden $\mathfrak{R}$ zusammen, daß diese ganz- (bzw. halb-) zahlig sind, wenn die Summe der Beträge $|\mathfrak{A}| + |\mathfrak{B}|$ ganz- (halb-) zahlig ist**. Das Bild ist dermaßen übersichtlich, daß man erwartet, in der neuen Quantenmechanik wiederum ein völlig durchsichtiges Verfahren von größter Einfachheit vorzufinden, das der alten Quantenaddition der Vektoren entspricht. Dem ist in der Tat so. Die Übersetzung in die wellenmechanische Rechenweise werde hier noch einmal beschrieben, obwohl in den grundlegenden Arbeiten von E. Wigner, teilweise gemeinsam mit J. v. Neumann (ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927; **47**, 203 und **49**, 73, 1928), das Wesentliche gesagt ist; jedoch dort unter so weitgehender Berücksichtigung der schließlich notwendigen Einschränkungen (vor allem des Pauliprinzips), daß gerade die überzeugende Einfachheit des Vorgehens nicht recht zum Ausdruck kommt.

Zunächst die Vorfrage: Was entspricht dem Auftreten eines Vektors Impulsmoment in der Wellenmechanik? Das ist seit der Schrödinger-

* Man vergleiche das Buch von F. Hund, Linienspektren und periodisches System. Berlin, Springer, 1927.

** Für energetische Betrachtungen sind die Kopplungsverhältnisse zu berücksichtigen; vgl. S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **35**, 618, 1926.

schen Berechnung des Wasserstoffatoms (Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926) bekannt. Aus den Termen $p^2 = p_\vartheta^2 + p_\varphi^2/\sin^2\vartheta$ der in Polarkoordinaten r, ϑ, φ geschriebenen Hamiltonschen Funktion des Keplerproblems, welche punktmechanisch zu den Bewegungsintegralen $p_\varphi^2 = \text{const} = (m\,h/2\,\pi)^2$ und $p^2 = \text{const} = (l\,h/2\,\pi)^2$ Anlaß geben, wird in der Schrödingergleichung der Laplacesche Operator für die Kugeloberfläche

$$\Delta^* = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

und erlaubt dort die Abseparierung der Differentialgleichung der Kugelflächenfunktion

$$K_{lm}(\vartheta,\ \varphi) = P_{lm}(\cos\vartheta)\,\Phi_m(\varphi),$$

nämlich zuerst von

$$\left(\frac{h}{2\,\pi\,i}\right)^2\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\Phi = \left(\frac{m\,h}{2\,\pi}\right)^2\Phi$$

und weiter von

$$\left(\frac{h}{2\,\pi\,i}\right)^2\Delta^* K_{lm} = l(l+1)\left(\frac{h}{2\,\pi}\right)^2 K_{lm}.$$

Das Auftreten des Kugelfunktionsfaktors in der Wasserstoffeigenfunktion bringt die Isotropie des Raumes zum Ausdruck, die Tatsache, daß die Schrödingergleichung gegenüber Drehungen (und Drehspiegelungen, von denen aber im weiteren abgesehen werden soll) des dreidimensionalen Raumes invariant ist. Diese Invarianz ist aber bekanntlich nicht ohne weiteres auch eine Eigenschaft der daraus hervorgehenden Eigenfunktionen, vielmehr kann man für sie nur die Aussage machen: Sämtliche (k) bei einer Lage des Koordinatensystems zu einem Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen, und nur diese, gehören auch nach einer Koordinatendrehung zum selben Eigenwert. Vollzieht man also den Übergang von den $x\,y\,z$-Koordinaten zu den gedrehten $x'\,y'\,z'$-Kordinaten durch wirkliche Substitution der

$$\begin{aligned} x &= x(x'\,y'\,z'),\\ y &= y(x'\,y'\,z'),\\ z &= z(x'\,y'\,z') \end{aligned}$$

in den alten Eigenfunktionen $f_r(x\,y\,z)$ ($r = 1, 2, \ldots, k$), so entstehen neue Funktionen $F_r(x'\,y'\,z')$, welche sich, weil immer noch zum selben Eigenwert gehörend, als Linarkombinationen der alten Funktionsformen, geschrieben in den neuen Argumenten, darstellen lassen:

$$f_r(x\,y\,z) = F_r(x'\,y'\,z') = \sum_{s=1}^{k} a_{rs}^{\mathfrak{B}} f_s(x'\,y'\,z') \quad (r = 1, \ldots, k). \qquad (1)$$

Da zu jeder Drehungsoperation $\mathfrak{P}$ ein bestimmter, durch die Matrix $\{a_{rs}^{\mathfrak{P}}\}$ zu kennzeichnender Substitutionsprozeß eindeutig zugeordnet ist in der Weise, daß für zwei aufeinanderfolgende Drehungen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{Q}$ ihre Matrizen sich einfach multiplizieren:

$$\{a_{rt}^{\mathfrak{P}\mathfrak{Q}}\} = \{a_{rs}^{\mathfrak{P}}\}\{a_{st}^{\mathfrak{Q}}\},$$

so enthält die Gesamtheit der Gleichungssysteme (1) eine k-dimensionale Darstellung der (kontinuierlichen) Drehgruppe des dreidimensionalen Raumes. Es ist bekannt, daß diese Darstellung irreduzibel ist, wenn die k verwendeten Eigenfunktionen linear unabhängig waren und außer der „Richtungsentartung" keine weitere Entartung vorlag. Bei den Wasserstoffeigenfunktionen ist es gerade der Kugelfunktionsfaktor, welcher durch Transformationen der Form (1) auf Koordinatendrehungen reagiert (der übrige Teil hängt nur vom Betrag des Radius Vektor ab, wird also von Drehungen nicht berührt) und in den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} K_{l\,m}(\vartheta, \varphi) &= \sum_{m'} a_{m\,m'}^{\mathfrak{P}} K_{l\,m'}(\vartheta' \varphi') \\ \left(-l \leqq \begin{vmatrix} m \\ m' \end{vmatrix} \leqq +l\right) & \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

eine $(2l+1)$-dimensionale Darstellung der Drehgruppe liefert. Das Vorkommen eines solchen Anteils entspricht dem Auftreten eines Vektors vom Betrag l in der alten Theorie.

Was bedeuten zwei ungekoppelte Vektoren wellenmechanisch? In diesem Falle treten in der Schrödingergleichung zwei (an verschiedenen Argumenten 1 und 2 angreifende) Operatoren Δ_1^* und Δ_2^* auf, dementsprechend gehen in die Eigenfunktion zwei Kugelfunktionsfaktoren $K_{l\,m}(1) \cdot K_{\lambda\,\mu}(2)$ ein. Die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung ist eine „zweifache" Drehgruppe, d. h. das direkte Produkt zweier Drehgruppen des dreidimensionalen Raumes. Dementsprechend ist die irreduzible Darstellung der Gruppe durch Transformationen der Eigenfunktionen $(2l+1)(2\lambda+1)$-dimensional und die Transformationsmatrizen werden (bei Doppelindizierung, die wohl hier am bequemsten ist)

$$\{a_{m_1 m_2 m_1' m_2'}^{\mathfrak{P}_1, \mathfrak{P}_2}\} = \{a_{m_1 m_1'}^{\mathfrak{P}_1} \cdot a_{m_2 m_2'}^{\mathfrak{P}_2}\} \tag{3}$$

(rechts steht keine Matrizenmultiplikation, sondern eine Matrix aus Produkten von Matrizenelementen).

Was geschieht nun, wenn die Vektoren gekoppelt werden, und warum müssen sie sich nach der oben genannten Quantenregel addieren? Die Kopplung wird ausgedrückt durch ein Zusatzglied in der Hamiltonschen Funktion, welches von der relativen Lage der beiden

Vektoren abhängt. Fügt man den entsprechenden Operator zur Schrödingergleichung hinzu, so wird dadurch die Substitutionsgruppe der Differentialgleichung verengert: an Stelle des direkten Produktes zweier unabhängiger Drehgruppen ist nur noch eine einfache Gruppe von gemeinsamen Drehoperationen erlaubt! Wie in den Arbeiten der letzten Monate vielfach gezeigt wurde, ist es unnötig, die Schrödingersche Störungsrechnung für eine solche Zusatzkopplung durchzuführen und die als neue Eigenfunktionen auftretenden Linearkombinationen von Kugelfunktionsprodukten einzeln zu bestimmen. Die gruppentheoretische Betrachtung erlaubt, ihre wesentlichen Eigenschaften auf kürzerem Wege herzuleiten. Man hat einfach die Darstellung (3) der zweifachen Drehgruppe als Darstellung ihrer Untergruppe, der gemeinsamen Drehungen $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$ auszureduzieren und nachzusehen, welche irreduzible Darstellungen der letzteren in jener enthalten sind. Man erfährt auf diese Weise, welche und wieviel $(2j+1)$-dimensionale Transformationen (2) für die beschriebene Untergruppe in den entsprechenden $(2l+1)(2\lambda+1)$-fachen Transformationsgleichungen (3) drinstecken. Die ausreduzierten Gleichungssysteme (2) unterscheiden sich in ihrem Bau nicht von denjenigen, die das wellenmechanische Verhalten eines Vektors beschreiben, in jedem einzelnen von ihnen hat man den Repräsentanten eines resultierenden Vektors vom Betrag j vor sich. Die Quantenregel der Vektoraddition findet nun eine höchst einfache Deutung: Solche und nur solche Resultierende j aus zwei Vektoren l und λ sind quantentheoretisch erlaubt, deren irreduzible Darstellung der einfachen Drehgruppe in der $(2l+1)(2\lambda+1)$-dimensionalen irreduziblen Darstellung der „zweifachen" Drehgruppe enthalten ist.

Hat man das erkannt, so läßt sich umgekehrt in äußerst einfacher Weise angeben, was das Resultat des nun mehrfach genannten Ausreduzierens der zweifachen Drehgruppe ist. Es läßt sich einfach am Vektormodell ablesen: Es entsteht je eine irreduzible Darstellung der Grade $j = l+\lambda,\ l+\lambda-1,\ \ldots,\ |l-\lambda|+1,\ |l-\lambda|$, genau wie es der Quantenaddition der Vektoren l und λ entspricht. Zum Beweis dieser Behauptung überzeugt man sich zunächst, daß die Dimensionszahl $(2l+1)(2\lambda+1)$ der auszureduzierenden Darstellung von der Summe aller Dimensionen $(2j+1)$ gerade wiedergegeben wird. Sodann wird im Anhang gezeigt werden, daß auch die Summe der Gruppencharaktere aller $(2j+1)$-dimensionalen ausreduzierten Darstellungen gerade gleich dem Charakter der $(2l+1)(2\lambda+1)$-dimen-

sionalen ursprünglichen Darstellung ist. Hier mögen zunächst weitere Folgerungen aus dem Zusammenhang mit dem alten Vektorbild gezogen werden.

Man kann z. B. ohne alle Rechnung auch das Resultat der Ausreduktion von Darstellungen einer beliebig vielfachen Drehgruppe für die Untergruppe der gemeinsamen Drehungen angeben. Man hat nur das Additionsschema der entsprechenden Zahl von Quantenvektoren sich aufzuzeichnen und daran abzulesen, welche Resultierende (d. h. von welcher Länge und auf wievielfache Weise) gebildet werden können Ein Beispiel wird das am besten veranschaulichen und gleichzeitig erlauben, die Gruppencharaktere verschieden-dimensionaler Darstellungen der Drehgruppe in Beziehung zu setzen.

In der Schrödingergleichung eines Atoms sollen die Operatoren von n zunächst ungekoppelten Spinvektoren vorkommen, deren Beträge

$$|\mathfrak{s}_1| = |\mathfrak{s}_2| = \cdots = |\mathfrak{s}_n| = \tfrac{1}{2}$$

(in Einheiten $h/2\pi$) sind. Das verleiht der Differentialgleichung eine Substitutionsgruppe gleich dem direkten Produkt von n einfachen Dreh-

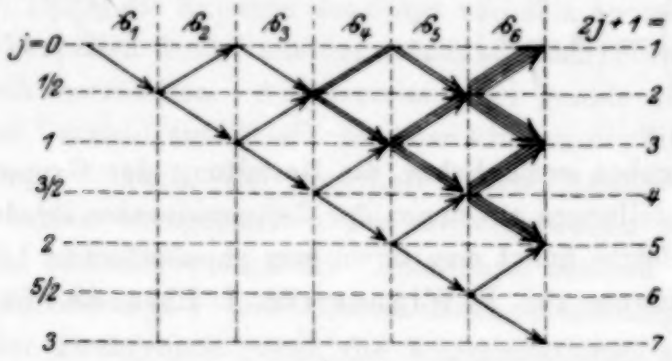


Fig. 1.

gruppen. Die Eigenfunktionen erhalten infolgedessen n Faktoren von halbzahligen Kugelfunktionen [oder von den durch W. Pauli (vgl. ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927) gebräuchlich gewordenen, nur in zwei diskreten Punkten des Spinfreiheitsgrades definierten Funktionen, über die weiter unten noch ein Wort gesagt werden soll]. Sie transformieren sich bei beliebigen Operationen der n-fachen Drehgruppe in 2^n gleichartige Produkte. Führt man nun eine Kopplung der Spinvektoren ein, so reduziert sich die zulässige Gruppe auf die einfachen, gemeinsamen Drehoperationen, und es entsteht die Frage nach Art und Zahl der irreduziblen Darstellungen der einfachen Drehgruppe, die in der 2^n-dimensionalen Darstellung der n-fachen Drehgruppe enthalten sind. Die Antwort läßt sich für beliebige n an dem Vektorschema (Fig. 1) ablesen.

Zum Beispiel ergibt sich für $n = 6$, daß das Ergebnis der Ausreduktion in fünf 1-dimensionalen, neun 3-dimensionalen, fünf 5-dimensionalen Darstellungen und einer 7-dimensionalen Darstellung der einfachen Drehgruppe besteht, deren Dimensionssumme $5 \cdot 1 + 9 \cdot 3 + 5 \cdot 5 + 1 \cdot 7 = 64$ in der Tat gleich 2^6 ist. Für allgemeines n findet man (vgl. Anhang)

$\binom{n}{0} = 1$ irreduzible Darstellungen vom Grade $n+1$,

$\binom{n}{1} - \binom{n}{0}$ " " " " $n-1$,

$\binom{n}{2} - \binom{n}{1}$ " " " " $n-3$ usf.,

aufhörend mit

$$\binom{n}{\frac{n}{2}} - \binom{n}{\frac{n}{2}-1}$$ irreduziblen Darstellungen vom Grade 1

bei geradem n, mit

$$\binom{n}{\frac{n-1}{2}} - \binom{n}{\frac{n-3}{2}}$$ " " " " 2

bei ungeradem n.

Diese Angaben ermöglichen die Herleitung der Gruppencharaktere beliebiger Darstellungen aus denen der 2-dimensionalen irreduziblen Darstellung. Die letzte findet man in unserer physikalischen Literatur, z. B. bei J. v. Neumann und E. Wigner (ZS. f. Phys. **49**, 74, 1928), sie lautet:

$$\{a_{rs}^{\mathfrak{P}}\} = \begin{Vmatrix} e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}} \cos\frac{\beta}{2}, & e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \sin\frac{\beta}{2} \\ -e^{i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \sin\frac{\beta}{2}, & e^{i\frac{\alpha+\gamma}{2}} \cos\frac{\beta}{2} \end{Vmatrix}.*$$

Ihr Charakter (ihre Diagonalsumme) ist

$$\chi_{\mathfrak{P}} = 2\cos\frac{\alpha+\gamma}{2}\cos\frac{\beta}{2}.$$

Man erhält aus dem Vektorschema zunächst die Rekursionsformel

$$\chi_{n+1} = (\chi_{\mathfrak{P}})^n - \left[\binom{n}{1} - \binom{n}{0}\right]\chi_{n-1} - \left[\binom{n}{2} - \binom{n}{1}\right]\chi_{n-3} - \cdots, \quad (4)$$

* $\alpha\beta\gamma$ sind die Eulerschen Winkel der Drehung $\mathfrak{P}$; vgl. E. Wigner, a. a. O

woraus sich schließlich ergibt (Beweis im Anhang)

$$\left.\begin{aligned}\chi_{n+1} &= \binom{n}{0}\chi_3^n - \binom{n-1}{1}\chi_3^{n-2} + \binom{n-2}{2}\chi_3^{n-4} - \cdots \\ &= \sum_{\nu=0}^{\nu_{\max}} (-1)^\nu \binom{n-\nu}{\nu}\chi_3^{n-2\nu}\end{aligned}\right| \qquad (5)$$

$\left(\nu_{\max}\text{ ist } = \frac{n}{2} \text{ für gerade } n, = \frac{n-1}{2} \text{ für ungerade } n\right)$.

Es möge jetzt eine Bemerkung über die Verwendung von ganz- und halbzahligen Kugelfunktionen zur Spinbeschreibung Platz finden. Wie C. G. Darwin in einer früheren Arbeit über den Gegenstand (Proc. Roy. Soc. **115**, 1, 1927) gezeigt hat, ist diese Beschreibung durchaus möglich, wenn auch die dort gegebene modellmäßige Einführung (Auffassung des rotierenden Elektrons als Kugelkreisel) nicht einleuchten mag. Allerdings scheint der physikalischen Eigenart des Elektronenspins die Pauli-Diracsche Beschreibung (die auch von Darwin ausgebildet worden ist) angemessener zu sein; gelang es doch Dirac (Proc. Roy. Soc. **117**, 610 und **118**, 351, 1928) die Existenz des Spins und sein anomales magnetomechanisches Verhalten direkt aus der relativistischen Formulierung der Wellenmechanik herzuleiten. Andererseits zeigt gerade die Diracsche Arbeit, daß bei Verzicht auf Relativitätskorrektionen die alte Auffassung beibehalten werden kann, und innerhalb dieses Annäherungsbereichs scheinen die beiden obengenannten Beschreibungsweisen völlig gleichwertig zu sein. In alle wesentlichen Relationen, nämlich in die Orthogonalitäts- (Normierungs-) und Transformationsbeziehungen bei den Operationen der Drehgruppe gehen die Kugelfunktionen einerseits, die Paulischen Funktionen mit diskretem Definitionsbereich andererseits in gleicher Weise ein.

Zum Schluß soll noch auf den Grund dafür hingewiesen werden, daß in der Darstellung des Gegenstandes durch J. v. Neumann und E. Wigner (a. a. O.) die einfachen Vektoradditionsgesetze so verklausuliert erscheinen. Handelt es sich um die Addition der Vektoren $\mathfrak{l}$ und $\mathfrak{s}$ mehrerer Elektronen im Atom, so läßt ja die Schrödingergleichung außer den Drehspiegelungen noch die Operationen der „symmetrischen" Gruppe, d. h. Vertauschungen der Teilchen zu. Bei flüchtigem Zusehen könnte es scheinen, als ob beide Gruppen unabhängig voneinander seien, die volle Substitutionsgruppe der Differentialgleichung also das direkte Produkt der beiden genannten sei. Demnach müßten dann auch die „Entartung infolge Gleichheit der Teilchen" und die „Richtungsentartung"

sich multiplikativ überlagern. Doch ist das keineswegs für alle Eigenwerte richtig, wie schon das alte Bild lehrt. Laufen die Elektronen nämlich auf „äquivalenten Bahnen“ (im Sinne von F. Hund), die sich nur durch ihre Orientierung unterscheiden, so kann eine Permutierung der Teilchen dasselbe bedeuten wie eine Drehung des ganzen Atoms. In diesem Falle sind also beide Gruppen nicht unabhängig, sondern die symmetrische Gruppe greift mitsamt ihren Sondervorschriften (Pauliverbot) in die rechnerische Behandlung der Drehgruppe ein. Daher schon früher eine Einschränkung der Vektorkonstruktionen (vgl. besonders § 25 in dem zitierten Buche von F. Hund) und deshalb bei v. Neumann und Wigner die etwas umständliche Termanalyse.

Anhang.†

An drei Stellen des Textes sind wir den Nachweis der aufgestellten Behauptungen schuldig geblieben.

Zunächst bei der Abzählung der resultierenden Vektoren, die sich quantenmäßig (d. h. nach dem Schema der Fig. 1) aus n halbzahligen Vektoren zusammensetzen lassen. Die Behauptung war, daß sich $\binom{n}{0}$ Vektoren der Länge $n/2$; $\binom{n}{1}-\binom{n}{0}$ Vektoren der Länge $n/2-1$; $\binom{n}{2}-\binom{n}{1}$ der Länge $n/2-2$ usf. bilden lassen, allgemein $\binom{n}{k}-\binom{n}{k-1}$ der Länge $n/2-k$. Die Form einer Differenz zweier „benachbarter“ Binomialkoeffizienten legt folgenden Beweis nahe: Bekanntlich lassen sich die Binomialkoeffizienten selbst durch ein ähnliches Vektorschema gewinnen wie in Fig. 1, nämlich durch die folgende Fig. 2. Sie unterscheidet sich von Fig. 1 (außer dadurch, daß sie um 90^0 gedreht ist) dadurch, daß bei Hinzufügen eines weiteren Vektors $\mathfrak{v}_k$ hier die Symmetrielinie $a-d$ von beiden Seiten her überschritten werden darf, dort nicht. Unsere Formeln behaupten, das Verbot der Überschreitung kommt in der Wirkung auf die linke Hälfte folgendem Prozeß gleich: Man lasse das Schema der Fig. 2, bringe aber ein von a nach a^* (in die punktierte Lage) verschobenes gleiches Schema in Abzug! In der Tat entsteht so Fig. 1. Denn man kann die Wirkung des Überschreitungsverbots auch erreichen dadurch, daß man alle von den Punkten $A'B'C'$ nach links führenden

† Wie mir Herr W. Pauli brieflich mitteilt, hat Herr H. Weyl in seinem im Druck befindlichen Buche über Quantenmechanik und Gruppentheorie die hier nachfolgenden Beweise in sehr viel einfacherer Form gegeben.

Vektoren samt ihrer Nachkommenschaft unterdrückt, wie durch Querstriche angedeutet. Weil deren Zahl aber gleich der Anzahl der von $A\,B\ldots$ nach links führenden (mit Kreuzen bezeichneten) Vektoren ist, unterdrückt man auf diese Weise gerade die linksseitige Nachkommenschaft eines von a nach a^* verschobenen Schemas.

Ferner ist der Beweis dafür nachzutragen, daß die Anwendung der Rekursionsformel (4) zu dem Ausdruck (5) für χ_{n+1} führt. Wir be-

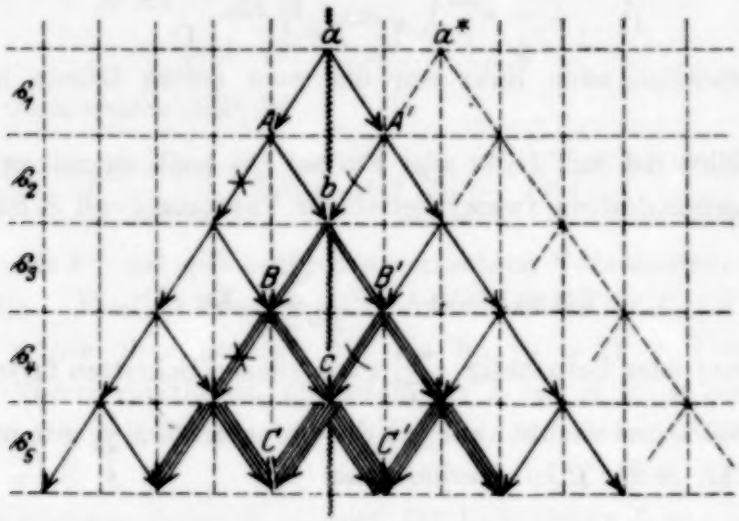


Fig. 2.

weisen das rückwärts, indem wir zeigen, daß mit Hilfe von (5) tatsächlich

$$\binom{n}{0}\chi_{n+1}+\left[\binom{n}{1}-\binom{n}{0}\right]\chi_{n-1}+\left[\binom{n}{2}-\binom{n}{1}\right]\chi_{n-3}+\cdots=\chi_2^n.$$

Auf der linken Seite stehen nach Gebrauch von (5) zwar zunächst noch andere Potenzen von χ_2, z. B.

$$\left\{\sum_{\mu=0}^{\nu}(-1)^{\nu-\mu}\binom{n}{\mu}\binom{n-\nu-\mu}{\nu-\mu}\right.$$
$$\left.-\sum_{\mu=0}^{\nu-1}(-1)^{\nu-1-\mu}\binom{n}{\mu}\binom{n-\nu-1-\mu}{\nu-1-\mu}\right\}\chi_2^{n-2\nu},$$

allein wegen

$$(-1)^n\binom{m+n-1}{n}=\binom{-m}{n}$$

ist das gleich

$$\left\{\sum_{\mu=0}^{\nu}\binom{n}{\mu}\binom{-n+2\nu-1}{\nu-\mu}-\sum_{\mu=0}^{\nu-1}\binom{n}{\mu}\binom{-n+2\nu-1}{\nu-1-\mu}\right\}\chi_2^{n-2\nu}.$$

Darin dürfen die Summen auch beliebig über die oberen Grenzen hinaus ausgedehnt werden $\left[\text{weil ja } \binom{a}{b} = 0 \text{ für } b < 0\right]$. Nach der Formel*

$$\sum_{\mu=0}^{n} \binom{n}{\mu}\binom{m}{r-\mu} = \binom{m+n}{r}$$

ergibt sich jetzt

$$\left\{\binom{2\nu-1}{\nu} - \binom{2\nu-1}{\nu-1}\right\} \chi_2^{n-2\nu} = 0,$$

so daß tatsächlich auch links nur das vom ersten Gliede herrührende χ_2^n steht.

Schließlich ist mit Hilfe von Formel (5) noch zu zeigen, daß auch bei der Quantenaddition zweier beliebiger Vektoren (vgl. S. 820)

$$\chi_{2l+1} \cdot \chi_{2\lambda+1} = \sum_{j=|l-\lambda|}^{l+\lambda} \chi_{2j+1}$$

(l und λ ganz- oder halbzahlig; $\sum_j$ nach ganzen Schritten fortschreitend). Setzt man links und rechts nach (5) die Potenzen von χ_2 ein, und schreibt man L für $2l$, Λ für 2λ, so erhält man

$$\sum_{r=0}^{r_{\max}} \sum_{\varrho=0}^{\varrho_{\max}} (-1)^{r+\varrho} \binom{L-r}{r}\binom{\Lambda-\varrho}{\varrho} \chi_2^{L+\Lambda-2(r+\varrho)}$$
$$= \sum_{\nu} \sum_{\mu=0}^{\nu} (-1)^{\nu} \binom{L+\Lambda-2\nu+\mu}{\mu} \chi_2^{L+\Lambda-2\nu}.$$

Es muß also sein

$$(-1)^{\nu} \sum_{r=0}^{\nu} \binom{L-r}{r}\binom{\Lambda-\nu+r}{\nu-r} = \sum_{\mu=0}^{\nu} (-1)^{\mu} \binom{L+\Lambda-2\nu+\mu}{\mu}. \quad (6)$$

Den Beweis dieser Formel verdanke ich Herrn F. Löbell**, er beruht auf vollständiger Induktion. Zunächst überzeugt man sich leicht durch Anschreiben, daß die Formel richtig ist für $\nu = 1$ und alle L und Λ; ferner zwar für beliebige ν, aber $L = \Lambda = \nu$ (dabei beachte man, daß $\binom{a}{b} = 0$ für $b > a$). Angenommen, die Formel (6) sei nun für bestimmte Werte L, Λ, ν, sowie auch für $(L-1)$, Λ, $(\nu-1)$ bewiesen.

* Vgl. z. B. W. Laska, Formelsammlung. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1888—1894.

** Ich benutze gern die Gelegenheit, ihm auch an dieser Stelle für seine Hilfe bestens zu danken.

Dann schreibt sich die Summe dieser beiden Gleichungen [das $(-1)^\nu$ ist jedesmal auf die rechte Seite gebracht]

$$\sum_{r=0}^{\nu}\left\{\binom{L-r}{r}+\binom{L-r}{r-1}\right\}\binom{A-\nu+r}{\nu-r}$$
$$=(-1)^\nu\sum_{\mu=0}^{\nu}(-1)^\mu\left\{\binom{L+A-2\nu+\mu}{\mu}+\binom{L+A-2\nu+\mu}{\mu-1}\right\},$$

was wegen

$$\binom{n}{k-1}+\binom{n}{k}=\binom{n+1}{k}$$

sich auch umschreiben läßt in

$$\sum_{r=0}^{\nu}\binom{L+1-r}{r}\binom{A-\nu+r}{\nu-r}=(-1)^\nu\sum_{\mu=0}^{\nu}(-1)^\mu\binom{L+1+A-2\nu+\mu}{\mu}.$$

D. h. aber: die Formel gilt unter den gemachten Voraussetzungen auch für $(L+1), A, \nu$. Ähnlich beweist man ferner, daß sie für $L, (A+1), \nu$ gilt.

Nun wurde oben gezeigt, daß sie für $(\nu-1)=1$ und beliebige L- und A-Werte richtig ist, außerdem für $L=A=\nu=2$. Daraus schließt man mit Hilfe des eben Gesagten, daß sie auch für $L=3, 4, 5, \ldots$; $A=3, 4, 5, \ldots$, und — weil sie in L bzw. A eine ganze rationale Gleichung darstellt — auch für beliebige L und A mit $\nu=2$ gilt. Da sie ferner für $L=A=\nu=3$ richtig ist, läßt sich durch ähnliche Schlüsse ihre Geltung für beliebige L und A mit $\nu=3$ einsehen usf. Mit anderen Worten: sie ist richtig, für alle L, A und alle ganzzahligen ν.

Zur Quantentheorie der Molekülbildung*.

Von **Hans Lessheim** in Breslau.

(Eingegangen am 14. August 1928.)

Es wird gezeigt, daß die Form des Symmetriecharakters der Schwerpunktsfunktion, auf der die Londonsche Darstellung der unpolaren Bindung beruht, nur eine von drei möglichen Lösungen ist, während die übrigen durch Nichtberücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Schwerpunktsbewegung und Spin von vornherein ausgeschlossen wurden. Eine der beiden anderen Lösungen führt zu einer Darstellung der chemischen Tatsachen, die in manchen Punkten mehr befriedigt. Vor allem wird der besondere Charakter der Edelgase und damit die Unterscheidung zwischen den im periodischen System vor ihnen stehenden elektroaffinen und den ihnen folgenden rein elektropositiven Elementen wieder hergestellt.

Nachdem durch die neuere Entwicklung der Quantenmechanik festgestellt war, daß auf Grund des Pauliprinzips die Eigenfunktionen von Atomen und Molekülen gewisse Symmetrieeigenschaften besitzen müssen, konnte auf dieser Basis eine Theorie der Molekülbildung aufgestellt werden, indem man untersuchte, in welcher Weise die Eigenfunktionen von Atomen so zu Molekülfunktionen verknüpft werden konnten, daß die durch das Pauliprinzip geforderten Symmetriebedingungen gewahrt blieben. Das wurde im wesentlichen durch eine kürzlich von F. London** veröffentlichte Arbeit geleistet. Wenn danach in der Theorie der Molekülbildung auch noch gewisse Lücken auszufüllen blieben, so ist das von London benutzte Grundprinzip zweifellos richtig. Es kann wohl als sicher betrachtet werden, daß Atome sich nur dann zu Molekülen vereinigen, wenn die entstehende Konfiguration der Außenelektronen in ähnlicher Weise das Pauliprinzip befriedigt, wie es beim einzelnen Atom geschehen muß. Die Befriedigung des Pauliprinzips bedeutet in diesem Falle die Festlegung auf einen bestimmten Symmetriecharakter der Schwerpunktsfunktion, die durch die Drallfunktion zur antisymmetrischen Eigenfunktion ergänzt wird***.

Londons Schwerpunktsfunktion ist jedoch in der Weise beschränkt, daß immer nur je zwei Außenelektronen symmetrisch gekoppelt sein können. Vergleicht man dieses Resultat mit dem Wege, den seinerzeit die korrespondenzmäßige Quantenthorie genommen hat, so sieht man, daß

* Vgl. die vorläufige Mitteilung Naturw. **16**, 576, 1928.

** F. London, ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928.

*** Vgl. hierzu die Anm. auf S. 837.

die Quantenmechanik noch nicht bis zu der Stufe vorgedrungen ist, deren Erreichung man bei der ganzen Parallelentwicklung erwarten muß, und die dem Bohr-Stonerschen System entsprechen würde. Die Londonsche Theorie kann deshalb auch das chemische Tatsachenmaterial nur in großen Zügen, nicht aber im einzelnen wiedergeben.

Der wesentlichste Punkt, der alle anderen eigentlich nur zur Folge hat, ist der, daß infolge der erwähnten Beschränkung sowohl bei Atomen, wie bei Molekülen nur Zweierschalen zugelassen werden. Daraus folgt nicht nur die Unschönheit, daß, um überhaupt verschiedene Wertigkeitsstufen zu erreichen, beispielsweise bei den kleinen Perioden die Bohrsche Untergruppe mit $l = 2$ herangezogen werden muß, sondern es geht auch der ganz singuläre Charakter der Edelgaskonfiguration vollständig verloren. Die Edelgase von Ne ab müßten 2-, 4-, 6- und 8wertig sein, und da jeder prinzipielle Unterschied zwischen ihnen und den übrigen Atomen mit gerader Elektronenzahl verwischt ist, fehlt auch die Unterscheidung zwischen den vor den Edelgasen stehenden Elementen, die nicht nur elektropositiv, sondern auch elektronegativ auftreten, und den rein elektropositiven, die den Edelgasen folgen. Wenn es nur darauf ankommt, die Atome zu Molekülen mit gerader Elektronenzahl zusammenzufügen, bei denen die Eigenfunktionen des Grundzustandes in den Schwerpunktskoordinaten von immer je zwei Elektronen symmetrisch sind, so müßte es z. B. ein Gas B_2 mit etwa der gleichen Konzentration und Stabilität geben, in der N_2 vorkommt usw. Es soll natürlich nicht bestritten werden, daß sich unabhängig sowohl von der vorliegenden, als auch von der Londonschen Betrachtungsweise ein energetischer Unterschied zwischen den Edelgasen und den übrigen Atomen mit gerader Elektronenzahl feststellen lassen muß. Daß ein solcher Unterschied besteht, ist selbstverständlich. Es dürfte indessen als ein Nachteil der Londonschen Lösung zu betrachten sein, daß diese Dinge nicht schon aus den Symmetriecharakteren der beteiligten Eigenfunktionen evident werden. Denn einmal ist das Edelgasproblem und die damit zusammenhängende Differenzierung zwischen den Metallen und den elektroaffinen Atomen ein derartig grober Effekt — man kann wohl sagen, der bei weitem gröbste in der ganzen Chemie —, daß man gerade sein Deutlichwerden aus den Symmetriecharakteren für selbstverständlich halten muß, wenn überhaupt irgendwelche chemischen Dinge auf diese Weise darzustellen sind. Ferner ist aber auch die Austauschenergie mit den Symmetriecharakteren der Atome so eng verknüpft, daß der Effekt nicht nur in dem einen von beiden eine Rolle spielen kann.

Eine weitere Folgerung aus der Anordnung in Zweierschalen ist, daß dann ein Element stets nur geradzahlige oder nur ungeradzahlige Valenzzahlen besitzen könnte. Sieht man schon einmal von solchen Verbindungen wie Cl_2O_6 oder sogar von ClO_2 ab, das immerhin so stabil ist, daß Taylor und Lewis* seinen Magnetismus messen konnten, so bleiben trotzdem nur verhältnismäßig wenige Elemente, die nur gerade oder nur ungerade Valenzzahlen haben.

Ebenso ergeben sich erhebliche Bedenken gegen die grundsätzliche Sonderstellung der Elemente der zweiten Periode, die daraus folgt, daß bei London zur Erklärung höherer Wertigkeiten die Besetzung der Schale mit $l = 2$ herangezogen werden muß. Da in der zweiten Periode l nicht größer als 1 sein kann, wären damit z. B. vierwertiger Sauerstoff oder fünfwertiger Stickstoff unmöglich. Die Chemie kennt aber den Sauerstoff nicht nur als positiv und negativ zweiwertig, sondern in den sogenannten Oxoniumverbindungen auch als positiv vierwertig. Ferner tritt Stickstoff ohne jeglichen Zweifel eindeutig fünfwertig auf, wofür N_2O_5 ein geläufiges Beispiel ist. Warum Stickstoff überdies auch mit geradzahliger Wertigkeit vorkommt, z. B. zweiwertig in NO und vierwertig in NO_2, haben R. Samuel und der Verfasser an anderer Stelle** näher diskutiert. Die von London herangezogene Valenzbetätigung des Stickstoffs im Ammonium und seinen Salzen ist noch keineswegs — ja sogar nicht einmal dem Vorzeichen nach — geklärt.

Bei der scheinbaren Sonderstellung der Elemente der zweiten Periode, die teilweise die positiven Maximalwertigkeiten ihrer Homologe in den anderen Perioden nicht erreichen, dürfte es sich um eine rein energetische Frage handeln, deren Lösung man mit Hilfe formaler Gesichtspunkte, die sich auf die für homologe Atome gleiche Elektronenanordnung stützen, kaum erwarten darf. Den Beweis dafür kann man wohl darin sehen, daß die Ionisierungsspannung, zumal für die höherwertigen Ionen, in der Reihe homologer Elemente mit wachsender Hauptquantenzahl stark abnimmt. Überhaupt lassen sich dadurch die wesentlichsten chemischen Unterschiede homologer Elemente erklären***.

Wenn man die Elektronen zu je zweien paarweise koppelt, geht natürlich auch jede Polarität der Bindung verloren. Man kann nicht

---

* H. G. Taylor und G. N. Lewis, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 456, 1925.

** H. Lessheim und R. Samuel, Die Valenzzahl und ihre Beziehungen zum Bau der Atome, Berlin 1927, S. 72; vgl. auch ZS. f. Phys. **40**, 220, 1926.

*** Vgl. z. B. H. Lessheim und R. Samuel, Die Valenzzahl, l. c. S. 92; R. Samuel, ZS. f. Phys. **49**, 95, 1928.

etwa sagen, daß diese lediglich auf den Einfluß des Coulombschen Gliedes in der Energie zurückzuführen wäre, nachdem feststeht, daß die Molekülbildung wenn nicht in allen, so doch in den weitaus meisten Fällen auf der Austauschenergie beruht; auch kann man nicht einwenden, daß die Polarität vielleicht ein Effekt höherer Ordnung wäre, den man den Eigenfunktionen nullter Näherung noch nicht ansehen könnte; vielmehr ist die gesamte Chemie — mindestens soweit es sich um qualitative Beziehungen handelt — ganz sicher ein Effekt nullter Ordnung, und man muß von einer quantenmechanischen Theorie der Molekülbildung die vollständige Wiedergabe der Valenzbetätigung auch schon in der nullten Näherung verlangen können. Man kann ferner nicht sagen, daß die Theorie sich zunächst auf „homöopolare" Bindung mit absoluter Gleichberechtigung der Partner beschränke; denn wie die gesamte Entwicklung der letzten Jahre mit aller Deutlichkeit gezeigt hat, gibt es einen prinzipiellen Unterschied zwischen heteropolarer und homöopolarer Bindung überhaupt nicht. Überlegt man sich einmal, daß sich die Elektronen zweier aneinandergebundener Atome im Grunde stets im Kraftfeld beider Kerne befinden müssen, so sieht man schon daraus, daß der Unterschied der Bindungsarten nur graduell sein kann, und daß es zwischen den Idealfällen der extrem heteropolaren Bindung, bei der der negative Partner die Valenzelektronen des positiven vollständig übernommen hat, und der extrem homöopolaren Bindung, bei der jede Polarität verschwindet, jede Art von Übergang geben muß. Die in der Natur realisierten Fälle werden zwischen diesen Extremen liegen. Eine Polarität, die dazu berechtigt, den einen Partner als mehr positiv, den anderen als mehr negativ zu bezeichnen, ist — jedenfalls bei ungleichen Kernen — fraglos stets vorhanden; wie stark sie ist, d. h. wie weit die Elektronen des positiven Teiles zum negativen herübergezogen werden, ist einfach eine Energiefrage und hängt davon ab, in welchem Verhältnis die Ionisierungsspannung des positiven Teiles zur Elektronenaffinität des negativen steht. In diesem Sinne kann man also die Bindung überhaupt als eine Art von Anregung der Valenzelektronen des positiven Partners auffassen; die extrem heteropolare Bindung ist dann ebenso der Grenzfall der unpolaren, wie die Ionisation der Grenzfall der Anregung ist*.

Daß man bislang zwischen den beiden Bindungstypen scharf zu unterscheiden gesucht hat, liegt daran, daß man bisher die heteropolare

* Ich verweise hierzu auf die schon zitierte Arbeit von R. Samuel, ZS. f. Phys. **49**, 95, 1928, in der die unpolare Bindung eingehend behandelt wird.

Bindung für identisch mit der ionogenen gehalten hat. Franck* hat jedoch gezeigt, daß die Polarität des Moleküls nicht davon abhängt, ob es bei der Trennung in Atome oder in Ionen aufspaltet, und hat beispielsweise nachgewiesen, daß Moleküle wie Silberjodid oder die von Bonhoeffer** untersuchten Halogenwasserstoffe Atommoleküle, nicht Ionenmoleküle sind, obwohl sie in der Lösung in Ionen zerfallen. Umgekehrt läßt sich zeigen***, daß dem positiven H bei der additiven Zusammensetzung der Atomrefraktionen zur Molekularrefraktion in unpolarer Bindung ein anderes Refraktionsäquivalent (0,982) zukommt als dem negativen (1,100). Daraus, daß diese beiden Werte zusammen genau die Molekularrefraktion des H_2-Moleküls (2,08) ergeben, ist der Schluß gezogen worden, daß selbst in H_2 der Idealfall der extrem homöopolaren Bindung nicht erreicht wird.

Die Gründe, die Veranlassung geben, das Problem noch einmal aufzugreifen, sind also zahlreich genug. Die Möglichkeit einer anderen Lösung ergibt sich, wenn man die Kopplung zwischen der Schwerpunktsbewegung der einzelnen Elektronen und ihrem Spin berücksichtigt.

Ist H_1 der Energieanteil der reinen Schwerpunktsbewegung der Elektronen, H_2 der des Spins, so zeigt sich, daß sich — wenigstens bei den leichtesten Elementen — die Energie H näherungsweise in der Form

$$H = H_1 + H_2 \tag{1}$$

schreiben läßt, indem man die Kopplung zwischen Spin und Schwerpunktsbewegung vernachlässigt. In dieser Näherung ist also das Eigenwertproblem separierbar, und die Lösung φ der Schrödingergleichung zerfällt in ein Produkt

$$\varphi = \sigma \cdot \delta, \tag{2}$$

wo σ eine reine Schwerpunktsfunktion, δ eine reine Drallfunktion**** ist. Genau genommen hat man die Funktionen noch mit einem Index zu versehen, da zu einem bestimmten Eigenwert jeweils mehrere Eigenfunktionen gehören, die sich bei Vertauschung der Elektronen unter sich transformieren.

---

* J. Franck u. H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927; vgl. auch J. Franck, Trans. Farad. Soc. **63**, XXI, Teil 3, 1925; ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

** K. F. Bonhoeffer und W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. **122**, 287, 1926.

*** R. Samuel, l. c. S. 114.

**** Ob man nach den neueren Untersuchungen über die Quantentheorie des Elektrons überhaupt berechtigt ist, in dieser Weise vom Spin zu reden, wie es zurzeit ständig geschieht, kann hier dahingestellt bleiben, da sich bisher die in dieser Weise abgeleiteten Resultate bewährt haben.

Sei nun $\mathfrak{R}$ eine beliebige Permutation und $P_{\mathfrak{R}}$ ein linearer Operator, der, auf eine Eigenfunktion angewandt, die Vertauschung der Schwerpunktskoordinaten bewirkt, ohne daß die Spinkoordinaten mitvertauscht werden, so ist

$$P_{\mathfrak{R}}\,\sigma_k = \sum_l A_{lk}^{(\mathfrak{R})}\,\sigma_l, \tag{3}$$

wobei die Darstellung $(A_{lk}^{(\mathfrak{R})})$ irreduzibel und die σ_k bereits die entsprechenden Linearkombinationen der ursprünglichen Lösungen sein mögen. Da der Operator $P_{\mathfrak{R}}$ die Funktion δ unverändert läßt, folgt aus (3) ohne weiteres auch

$$P_{\mathfrak{R}}\,\varphi_k = \sum_l A_{lk}^{(\mathfrak{R})}\,\varphi_l \tag{4}$$

mit denselben $A_{lk}^{(\mathfrak{R})}$. Man kann dann zeigen*, daß eine antisymmetrische Gesamtfunktion nur dann gebildet werden kann, wenn höchstens je zwei Elektronen in der Schwerpunktsfunktion symmetrisch verknüpft sind. Dies hängt zusammen mit der Anzahl zwei der Spinmöglichkeiten, deretwegen in der Spineigenfunktion höchstens je zwei Elektronen antisymmetrisch verknüpft sein können. Dadurch wird** in gewissen Fällen der Symmetriecharakter der Eigenfunktionen eindeutig bestimmt. Sind z. B. sechs Elektronen mit $l = 1$ vorhanden (Edelgase), so bestehen wegen $m_l = +1,\ 0,\ -1$ drei Möglichkeiten für die Schwerpunktsfunktion, in der daher höchstens je drei Elektronen antisymmetrisch verknüpft bzw. höchstens drei Gruppen symmetrisch verknüpfter Elektronen auftreten können. So ergibt sich, wenn die Nummern die Koordinaten der einzelnen Elektronen symbolisch andeuten sollen und durch einen Strich über den Nummern die symmetrische, durch einen Strich darunter die antisymmetrische Verknüpfung bezeichnet wird:

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \sigma(\overline{1,\ 2},\ \overline{3,\ 4},\ \overline{5,\ 6}),\\ \delta &= \delta(\underline{1,\ 2},\ \underline{3,\ 4},\ \underline{5,\ 6}). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die eindeutige Bestimmtheit der Symmetriecharaktere hängt wesentlich davon ab, daß die Funktion φ, die nach dem Pauliprinzip vollkommen antisymmetrisch sein muß, nur in zwei Faktoren σ und δ zerfällt, die mithin reziproke Symmetriecharaktere besitzen müssen.

---

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 883, 1927; **43**, 624, 1927; J. v. Neumann und E. Wigner, ebenda **49**, 81, 1928. Vgl. auch F. Hund, ebenda **43**, 788, 1927.

** F. Hund, l. c. S. 804.

Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß die Schrödingergleichung selbst bei den allerleichtesten Elementen nur näherungsweise separierbar ist, so hat man an Stelle von (1) die Energie

$$H = H_1 + H_2 + \lambda H_3 + \lambda^2 H_4 + \cdots \tag{6}$$

zu setzen, wo λ ein Parameter ist, der die Größenordnung bezeichnet, und H_3, H_4, ... sowohl von der Schwerpunktsbewegung, als auch vom Spin abhängen. Ist wie oben φ die Lösung der separierbaren Differentialgleichung, so läßt sich die exakte Lösung in der Form

$$\begin{aligned}\psi &= \varphi + \lambda \chi_1 + \lambda^2 \chi_2 + \cdots \\ &= \varphi \left(1 + \lambda \frac{\chi_1}{\varphi} + \lambda^2 \frac{\chi_2}{\varphi} + \cdots\right) \\ &= \varphi \cdot \varkappa\end{aligned}$$

oder nach (2)

$$\psi = \sigma \cdot \varkappa \cdot \delta \tag{7}$$

ansetzen, wo $\varkappa$ eine Kopplungsfunktion bedeutet*. Weil $\varkappa$ von der Schwerpunktsbewegung nicht unabhängig ist, ist jetzt der Schluß von (3) auf eine entsprechende Gleichung für ψ

$$P_{\mathfrak{R}} \psi_k = \sum_l A_{lk}^{(\mathfrak{R})} \psi_l \tag{8}$$

nur in dem einen Spezialfall möglich, daß $\varkappa$ in den Schwerpunktskoordinaten vollkommen symmetrisch ist.

Bei Elektronengruppen mit $l = 0$ sind ja von vornherein nur Zweierschalen möglich; irgendwelche Folgerungen aus dieser Überlegung, die gegebenenfalls von denen Londons abweichen, sind daher erst bei Gruppen mit größerem l zu erwarten. Hier spielt nun die wesentlichste Rolle der Fall $l = 1$, der für die kleinen Perioden und die Hauptreihen der großen allein in Betracht kommt. Wir wollen uns daher zunächst auf diesen Fall beschränken.

Hat man es, wie in (2), nur mit zwei Faktoren zu tun, so ist durch die Zahl der antisymmetrisch verknüpften Elektronen in der einen Funktion die der symmetrisch verknüpften in der anderen bestimmt, da das Produkt vollständig antisymmetrisch sein soll. Sind aber, wie in (7), drei Faktoren vorhanden, so ist natürlich eine solche Eindeutigkeit nicht mehr zu verlangen und nach dem, was eben über die Transformation der Eigenfunktionen gesagt wurde, auch gar nicht mehr zu erwarten. Es

* Bei der Betrachtung der Symmetrieverhältnisse handelt es sich eigentlich nicht um σ und $\varkappa$ selbst, sondern um Funktionen, die durch Permutation und Linearkombination daraus hervorgehen.

erscheint allerdings ohne weiteres möglich, die Funktion δ, die nach wie vor nur vom Drall abhängt, in der gleichen Form wie oben beizubehalten. Die Annahme, daß die Spineigenfunktion das Vorzeichen wechselt, wenn man Elektronen mit entgegengesetztem Spin vertauscht, bzw. in der symmetrischen Schreibweise unverändert bleibt, wenn die vertauschten Elektronen gleichen Spin haben, ist zwar im Augenblick rechnerisch nicht näher zu begründen, da die Hundsche Regel über die Zahl der antisymmetrisch verknüpften Elektronen nur die Höchstzahl liefert, dürfte aber unmittelbar so plausibel sein, daß wir

$$\delta = \delta\,(\underline{1,\ 2},\ \underline{3,\ 4},\ \underline{5,\ 6}) \tag{9}$$

auch in diesem Falle schreiben wollen. Da das Produkt $\sigma\chi$ den zu δ reziproken Symmetriecharakter haben muß, ergeben sich, wie man leicht einsieht, folgende sechs Möglichkeiten für σ:

$$\left.\begin{aligned}
&\sigma\,(\overline{1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6}),\\
&\sigma\,(\overline{1,\ 2,\ 3,\ 4},\ \overline{5,\ 6}),\\
&\sigma\,(1,\ 2,\ \overline{3,\ 4},\ \overline{5,\ 6}),\\
&\sigma\,(\overline{1,\ 2,\ 3,\ 4},\ \underline{5,\ 6}),\\
&\sigma\,(1,\ 2,\ \overline{3,\ 4},\ \underline{5,\ 6}),\\
&\sigma\,(\underline{1,\ 2},\ \underline{3,\ 4},\ \underline{5,\ 6}).
\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Alle anderen Fälle lassen sich entweder auf diese transformieren [z. B. $\sigma\,(1,2,3,4,5,\bar{6})$ in $\sigma'\,(1,2,\overline{3,4},5,6)$] oder enthalten mehr als drei Gruppen symmetrisch verknüpfter Elektronen [wie z. B. $\sigma\,(\overline{1,2},\overline{3,4},5,6)$, das mit $\sigma\,(\overline{1,2},\overline{3,4},\bar{5},\bar{6})$ identisch ist]. Ferner ist bei der Zusammenstellung (10) darauf geachtet worden, daß gerade die Elektronen mit entgegengesetztem Spin zueinander in Beziehung gebracht wurden, d. h. die Elektronen, über deren Vertauschung auch die Form (9) der Drallfunktion gerade etwas aussagt. Nun können Elektronenpaare mit entgegengesetztem Spin, aber gleichem m_l in der Schwerpunktsfunktion, die den Spin nicht enthält, nicht antisymmetrisch verbunden sein. Damit fallen die drei letzten Möglichkeiten in (10) fort, und es bleiben lediglich die drei Fälle

$$\left.\begin{aligned}
&\text{A:}\ \sigma\,(\overline{1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6}),\\
&\text{B:}\ \sigma\,(1,\ 2,\ \overline{3,\ 4},\ \overline{5,\ 6}),\\
&\text{C:}\ \sigma\,(\overline{1,\ 2},\ \overline{3,\ 4},\ \overline{5,\ 6})
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

übrig.

Zwischen diesen drei Möglichkeiten müßte durch eine weiter ins einzelne gehende Rechnung unterschieden werden; eine Entscheidung

kann also vorläufig nur durch den Vergleich mit der Erfahrung getroffen werden.

Der Lösung (A) fehlt jede Differenzierung. Zwar wird durch sie der besondere Charakter der Edelgasschale betont und eine Unterscheidung zwischen den Atomen, denen ein oder mehrere Elektronen zur Edelgasschale fehlen, und denen, die über der Edelgasschale den Aufbau einer neuen Schale beginnen, herbeigeführt, doch kann auf diese Weise stets nur eine bestimmte positive Wertigkeit, nie aber der gesamte komplizierte Chemismus erklärt werden. Sie erweist sich also als ungeeignet zur Darstellung des chemischen Tatsachenmaterials.

Von den beiden übrigbleibenden ist die Lösung (C) die, die der Londonschen Arbeit zugrunde liegt. Während sie die sechs Elektronen mit $l = 1$ der Edelgase in drei Gruppen zu je zwei zerlegt, unterscheidet sich Lösung (B) von ihr in charakteristischer Weise dadurch, daß diese sechs Elektronen in zwei Gruppen zerfallen, von denen die eine aus zwei, die andere aus vier Elektronen besteht. Dadurch wird, wie bei (A), die Rolle der Edelgase wieder hergestellt, die sich nach (C) von den übrigen Atomen mit gerader Elektronenzahl nicht wesentlich unterschieden; ferner tritt deutlich eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Bohr-Stonerschen System hervor, das die Sechserschale gleichfalls in zwei Gruppen mit zwei bzw. vier Elektronen teilte. Der Gesichtspunkt, unter dem diese Einteilung seinerzeit erfolgte, war zwar ein völlig anderer, doch stimmen die Resultate in gewisser Beziehung überein.

Es möge an dieser Stelle nochmals ausdrücklich betont werden, daß eine endgültige Entscheidung zwischen den drei Lösungen (11), insbesondere zwischen (B) und (C), nur durch Rechnung getroffen werden kann, und daß wir uns deshalb auf keine von ihnen in irgend einer Form festlegen wollen. Immerhin scheint es uns am wahrscheinlichsten zu sein, daß die Entscheidung zugunsten von (B) fallen wird; denn da mit Hilfe des ursprünglichen Bohr-Stonerschen Systems das chemische Material sehr weitgehend erfaßt werden konnte, ohne daß dabei die oben erwähnten Unstimmigkeiten auftraten, die sich der Deutung durch die Londonsche Lösung noch entziehen, muß Lösung (B) dasselbe leisten.

Der Mechanismus der Bindung konnte bisher nur in den allereinfachsten Fällen rechnerisch geklärt werden, und zwar nur in solchen, bei denen es sich um die Schale $l = 0$ mit der Maximalbesetzungszahl 2 handelt. Andererseits gilt das Pauliprinzip nicht nur für Atome, sondern in annähernd der gleichen Form auch für Moleküle. Man wird daher sagen können, daß eine Molekülbildung nur dann möglich ist, wenn

die Eigenfunktionen der Atome sich so verknüpfen lassen, bzw. wenn die an der Bindung beteiligten Elektronen gerade solche Quantenzahlen besitzen, daß die entstehende Moleküleigenfunktion die gleiche Symmetrie besitzt wie die Eigenfunktion eines Edelgases. Bei Beteiligung mehrerer negativer Partner würden naturgemäß mehrere „Elektronenkonfigurationen" entstehen, die jede in sich die gleiche Symmetrie besäßen.

In welcher Weise Verknüpfungen der Elektronen möglich sind, ist leicht zu übersehen. Neue Symmetrien zwischen den Elektronen des gleichen Atoms können, wie bei London, auch hier aus genau den gleichen Gründen nicht erzeugt werden. Anders liegt der Fall, wenn es sich um Symmetrien handelt, die durch Verknüpfung der Elektronen verschiedener Atome entstehen. Hier beteiligen sich nicht, wie bei London, nur solche Elektronen, die noch mit keinem anderen Elektron symmetrisch verknüpft sind, sondern auch Gruppen schon verknüpfter Elektronen, soweit durch ihren Zusammenschluß die Edelgassymmetrie (B) hervorgerufen wird.

Treten z. B. zwei Atome mit den Eigenfunktionen

$$\begin{matrix}\alpha_1\,(\overline{1,\,2},\,\overline{3,\,4,\,5}) \\ \beta\,(6)\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}\alpha_2\,(1,\,\overline{2,\,3,\,4,\,5}) \\ \beta\,(6)\end{matrix}$$

in Wechselwirkung, so kann — immer unter der Voraussetzung, daß die Quantenzahlen des sechsten Elektrons zu denen der fünf anderen im Sinne des Pauliprinzips „passen" — eine Bindung eintreten, indem für das Molekül eine Eigenfunktion

$$\gamma_1\,(\overline{1,\,2},\,\overline{3,\,4,\,5,\,6}) \quad \text{bzw.} \quad \gamma_2\,(\overline{1,\,6},\,\overline{2,\,3,\,4,\,5})$$

gebildet wird. Passen die Quantenzahlen nicht, so tritt keine Bindung, sondern elastische Reflexion ein*. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich das „Passenmüssen" der Quantenzahlen nur auf s und m_l bezieht, während l möglicherweise keine Rolle dabei spielt. Das geschilderte Beispiel dürfte etwa der Bildung von AgJ und NaCl entsprechen. Man sieht, daß unsere Überlegungen sowohl für polare, wie für unpolare Bindung gelten. Es ist zwar in der Praxis von großer Wichtigkeit, ob die Valenzelektronen des positiven Teiles ganz abgelöst oder nur „beansprucht" werden; doch wurde bereits oben näher ausgeführt, daß dieses kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied ist. Von einer rationalen Theorie war daher auch die Erfassung beider Extremfälle zu

* Die Frage der Kernsymmetrie wird an dieser Stelle nicht berührt. Die Bindung kann natürlich auch dann, wenn die Elektronenkonfiguration sie ermöglichen sollte, durch die Kerne verhindert werden.

fordern. Da der Symmetriecharakter der Eigenfunktion mit dem Grade der Beanspruchung der Valenzelektronen nichts zu tun hat, läßt die hier vorgeschlagene Theorie in Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht nur die Extremfälle selbst, sondern auch alle Übergänge zwischen ihnen zu.

Ähnlich verhält es sich, wenn das negative Atom zweiwertig ist. Sauerstoff müßte eine Eigenfunktion

$$\alpha_1(\overline{1, 2}, \overline{3, 4})$$

oder

$$\alpha_2(1, \overline{2, 3, 4})$$

oder

$$\alpha_3(\overline{1, 2, 3, 4})$$

zugeschrieben werden. Mg mit einer Eigenfunktion

$$\beta(\overline{5, 6})$$

könnte dann — wieder im Falle des „Passens“ — MgO mit

$$\gamma_1(\overline{1, 2}, \overline{3, 4, 5, 6})$$

oder

$$\gamma_3(\overline{5, 6}, \overline{1, 2, 3, 4})$$

erzeugen, während eine Funktion

$$\gamma_2(\overline{1, 5}, \overline{2, 3, 4, 6})$$

aus α_2 nur dann entstehen könnte, wenn die Elektronen 5 und 6 entweder von zwei verschiedenen positiv einwertigen Partnern stammen oder in β antisymmetrisch verknüpft sind.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß die Angabe einer bestimmten Konfiguration nur bei den Edelgasen möglich ist. Sobald man um eine oder mehrere Stellen im periodischen System zurückgeht, treten verschiedene Möglichkeiten auf, je nachdem, aus welcher der beiden Elektronengruppen man Elektronen herausnimmt. Das ist genau das gleiche, wie seinerzeit in der korrespondenzmäßigen Quantentheorie. Deshalb waren damals mehrere verschiedene Elektronenanordnungen zur Ableitung des Chemismus benutzt worden. So entstand z. B. die, die Grimm und Sommerfeld* ihrer Arbeit zugrunde legten, dadurch, daß bei der Anlagerung weiterer Elektronen zuerst die Teiluntergruppe mit kleinerem, dann die mit größerem j aufgefüllt wurde. R. Samuel und der Verfasser** benutzten in ihren Arbeiten mit Rücksicht auf die Termzuordnung eine andere Konfiguration, die sich nur bei den Atomen mit ver-

* H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 36, 1926.

** H. Lessheim und R. Samuel, Die Valenzzahl, l. c. S. 44; vgl. auch ZS. f. Phys. **40**, 224, 1926.

kehrten Termen von der Grimm-Sommerfeldschen Anordnung dadurch unterschied, daß bei voll aufgefüllter zweiter Teiluntergruppe die erste von neuem aufgebaut wurde. Die folgende Tabelle zeigt die Analogie zwischen den verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten der Elektronen auf die Untergruppen und Teiluntergruppen des Bohr-Stonerschen Systems und den entsprechenden Eigenfunktionen. Eine Sonderstellung nehmen dabei wieder die Elemente der fünften Vertikalreihe, also Stickstoff und seine Homologe, ein, bei denen die Untergruppe $l = 1$ mit drei Elektronen gerade halb gefüllt ist. Wie sich schon auf Grund der korrespondenzmäßigen Quantentheorie die Notwendigkeit ergab, hier auf die Einteilung in Teiluntergruppen zu verzichten und diese drei Elektronen als einzeln ablösbar zu betrachten*, so zeigt der Grundterm $^4S_{3/2}$ dieser Atome eindeutig, daß ihre drei Außenelektronen nach der Quantenmechanik antisymmetrisch zu verknüpfen sind.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei ausdrücklich betont, daß die Zerlegungen der dritten Spalte durchaus nicht etwa identisch mit den Elektronenverteilungen der zweiten sind; die Nebeneinanderstellung bedeutet nur, daß eine bestimmte Zerlegung jetzt nach der Quantenmechanik die Bedeutung für die Erklärung des Chemismus gewinnt, die man früher der danebenstehenden Elektronenverteilung zuschrieb.

Vertikalreihe des period. Systems	Bohr-Stonersches System			Wignersche Zerlegung		Eigenfunktion	
	Anzahl der Elektronen in			$l=0$	$l=1$	$l=0$	$l=1$
	n_{11}	n_{21}	n_{22}				
I	1	—	—	1		$\sigma(1)$	
II	2	—	—	2		$\sigma(\overline{1,2})$	
III	2	1	—	2	1	$\sigma(\overline{1,2}$	$3)$
	2	—	1				
IV	2	2	—	2	2	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4})$
	2	—	2				
	2	1	1	2	$1+1$	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4})$
V	2	3		2	$1+1+1$	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4,5})$
VI	2	2	2	2	$2+2$	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4,5,6})$
	2	1	3	2	$1+3$	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4,5,6})$
	2	—	4	2	4	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4,5,6})$
VII	2	2	3	2	$2+3$	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4,5,6,7})$
	2	1	4	2	$1+4$	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4,5,6,7})$
VIII	2	2	4	2	$2+4$	$\sigma(\overline{1,2}$	$\overline{3,4,5,6,7,8})$

* H. Lessheim und R. Samuel, l. c.

Daraus ergibt sich, daß die auf der Grundlage des korrespondenzmäßig erschlossenen Bohr-Stonerschen Systems gegebene Deutung des Chemismus der Atome ohne weiteres zu übertragen ist. Wenn vielleicht auch die von Samuel und dem Verfasser gegebene Erklärung in manchen Punkten weiter reicht, so soll es doch an dieser Stelle dahingestellt bleiben, welcher von beiden Methoden man den Vorzug geben will. Im Augenblick genügt es für uns völlig, den Anschluß an die früheren Überlegungen wieder hergestellt zu haben.

Auf einen Punkt muß noch besonders hingewiesen werden. Wir haben vorher gesehen, daß es nicht richtig ist, zu sagen, ein Atom besitze nur gerade oder nur ungerade Valenzzahlen; andererseits ist nicht zu verkennen, daß alle Atome, wenigstens der Hauptreihen, die eine von beiden Arten mindestens in der Stabilität stark bevorzugen. Dadurch entsteht ein ziemlich kompliziertes System der positiven Wertigkeiten, dessen Erklärung in seinen Einzelheiten durch eine bestimmte Arbeitshypothese geleistet wurde. Man mußte nämlich ohne tiefer gehende Begründung annehmen, daß sich die in einer Teiluntergruppe zusammengefaßten Elektronen stets nur gemeinsam betätigen. Welche Teiluntergruppen sich im speziellen Falle an der Bindung in corpore beteiligten, lag an dem negativen Partner, der eine Edelgasschale erhalten mußte. Bestanden die übrigbleibenden Außenelektronen des positiven Teiles nur aus voll aufgefüllten Teiluntergruppen, so entstand eine Verbindung, die auch in der Natur als stabil bekannt war, enthielt sie eine unabgeschlossene Restkonfiguration, so war sie auch der Experimentalchemie als instabil bekannt*.

Diese Arbeitshypothese der älteren Quantentheorie ist nun im Rahmen der Quantenmechanik streng beweisbar, ja beinahe trivial. Denn da an die Stelle der Teiluntergruppen Gruppen symmetrisch verknüpfter Elektronen getreten sind, ist es klar, daß man ein Elektron des einen Atoms nicht mit einem des anderen symmetrisch verknüpfen kann, ohne daß sich die Symmetrie zugleich auf alle Elektronen erstreckt, die schon vorher mit einem von ihnen symmetrisch verknüpft waren**.

Sieht man von Einzelheiten — z. B. vier- und sechswertigem Chlor, vierwertigem Sauerstoff, zwei-, vier- und fünfwertigem Stickstoff usw. —,

* Würde man bei der Londonschen Lösung auch unabgeschlossene Restkonfigurationen (unabgesättigte Valenzen) zulassen, so würden überhaupt nur noch die Maximalwertigkeiten definiert und jede beliebige darunter liegende Valenzzahl möglich sein, während in unserem Falle gerade die in der Natur wirklich vorhandenen instabilen Verbindungen erklärt werden.

** Vgl. auch F. London, l. c. S. 462.

die durch die vorliegende Auffassung besser erklärt werden, ab, so läßt sich der wesentliche Unterschied gegenüber der Londonschen Auffassung etwa so präzisieren:

Die Kopplung zwischen der Schwerpunktsbewegung der Elektronen und ihrem Spin muß berücksichtigt werden. Man erhält dann für die Schwerpunktsfunktion einen Symmetriecharakter, der folgendes leistet:

1. Die Edelgase erhalten wieder ihre ganz singuläre Stellung im periodischen System, während sich bei London der Symmetriecharakter ihrer Eigenfunktion von dem aller übrigen Atome mit gerader Elektronenzahl nicht wesentlich unterscheidet. Im Zusammenhang damit wird ersichtlich, daß die davor stehenden Atome sich nicht nur elektropositiv betätigen, sondern auch — indem sie die Lücken in der Edelgasschale „auffüllen“ — elektronegativ wirken können, während natürlich die den Edelgasen unmittelbar folgenden Atome rein elektropositiv sind.

2. Um wesentliche Wertigkeitsstufen zu erklären, muß London für Elektronen, deren l ursprünglich den Wert 1 hat, die Möglichkeit $l = 2$ zulassen. Diese Annahme ist in unserem Falle nicht nötig.

3. Es ist möglich, das ganze komplizierte System der Valenzzahlen auf die Wirkung der verschiedenen Gruppen symmetrisch verknüpfter Elektronen zurückzuführen und dabei von einem einzigen Grundzustand für jedes Atom auszugehen, während London für jede Wertigkeitsstufe einen anderen Ausgangszustand annehmen und überdies bei jedem Atom entweder alle geraden oder alle ungeraden Valenzzahlen ausschließen muß.

Es sei noch bemerkt, daß man aus unserer Form des Symmetriecharakters (vgl. die letzte Spalte der Tabelle) die Zahl drei der L-Niveaus der Röntgenspektren ohne weiteres ablesen kann, was bei London nicht möglich ist.

Breslau, 7. August 1928.

Über die Anwendung des Nernstschen Gesetzes der Reizung auf die hemmende Wirkung der Nerven.

Von **P. Lasareff** und **P. Pavlov** in Moskau.

(Eingegangen am 13. September 1928.)

In der vorliegenden Arbeit haben die Verfasser nachgewiesen, daß das Nernstsche Quadratwurzelgesetz der Erregung $\left(\frac{a}{\sqrt{N}} = \text{Konst}, a \text{ Amplitude und } N \text{ Perioden-zahl des Stromes}\right)$ nicht nur für die erregenden Nerven, sondern auch für die hemmende Wirkung des Nervus vagus auf die Herzmuskeln gilt.

Die Untersuchungen von Nernst* haben nachgewiesen, daß das allgemeine Erregungsgesetz der motorischen und sensiblen Nerven eine Beziehung zwischen der Amplitude a des erregenden Stromes und der Periodenzahl N des Stromes feststellt, die folgende Form hat:

$$\frac{a}{\sqrt{N}} = K = \text{Konst.}$$

Wie die späteren Untersuchungen gezeigt haben, gilt dies Gesetz nur, wenn N eine gewisse Grenze nicht überschritten hat. Ist die Periodenzahl größer als 3500, so kann man Abweichungen beobachten, die desto größer sind, je größer N ist**. Bei sehr großem N (über 50000) haben wir an Stelle des Nernstschen Gesetzes ein anderes Gesetz, das theoretisch von Lasareff*** gefunden und experimentell von Rschewkin nachgewiesen ist. Nach diesem Gesetz muß $\frac{a}{N} = \text{Konst}$ sein.

Der Zweck des vorliegenden Artikels ist, die quantitative Beziehung zwischen a und N auf dem Gebiete der Anwendbarkeit des Nernstschen Gesetzes auch für die hemmenden Nerven aufzustellen. Als ein solcher Nerv wurde der Nervus vagus eines Frosches genommen.

Methode und Apparate. Die Untersuchung des Gesetzes der Reizung wurde auf folgende Weise vorgenommen. Das schlagende Herz des Frosches, das mit dem Körper des Frosches in Verbindung war,

---

* W. Nernst, Gött. Nachr., Math.-physik. Klasse, 1899, S. 104; Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1908, S. 3, Nr. 1.

** P. Lasareff, Ionentheorie der Reizung, S. 10, Bern und Leipzig 1923; Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants, S. 51, Paris 1928.

*** Derselbe, Recherches sur la théorie ionique de l'excitation, S. 133, Moscou 1918; die definitiven Resultate bei P. Lasareff, C. R. **185**, 727, 1927; Théorie ionique, S. 206.

wurde mit einem Registrierapparat verbunden, der auf einem mit Ruß bedeckten Papier die einzelnen Schläge aufzeichnete. In diesem Präparat wurde der Nervus vagus separiert und mit den Elektroden des Wechselstroms verbunden. Bei allmählicher, langsamer Vergrößerung der Amplitude des Stromes beobachtete man zuerst unveränderte Pulsationen des Herzens, dann eine plötzliche Änderung der Pulsationszahl und endlich bei noch größeren Amplituden den Stillstand des Herzens. Da die Änderung der Pulsationszahl eine ganz scharfe Grenze zeigt, so haben wir diesen Moment als den Moment der Erregung der Nerven genommen und dabei die Amplitude des Stromes gemessen.

Für unsere Untersuchungen haben wir die Wirkung des Stromes von zwei Perioden untersucht: von der Periodenzahl 50 (von der elektrischen Stadtzentrale) und von der Periodenzahl 615 oder 700 (von einem Kathodenlampengenerator).

Die Resultate. In der folgenden Tabelle sind die Resultate von vier Beobachtungsreihen gegeben; a ist in Milliampere gemessen.

Tabelle 1.

	N	a	$\frac{a}{\sqrt{N}} = K$	Mittelwert für jede Serie
1. Serie	50	1,2	0,17	0,152
	615	3,3	0,13	
	700	4,1	0,155	
2. Serie	50	1,1	0,16	0,165
	615	4,2	0,17	
3. Serie	50	0,7	0,10	0,095
	615	2,2	0,09	
4. Serie	50	1,0	0,14	0,12
	615	2,4	0,10	

Die Konstante K hat für jede Serie einen innerhalb der Beobachtungsfehler konstanten Wert. Für verschiedene Serien der Beobachtungen erhält man verschiedene Werte von K, die von der Individualität des Tieres abhängen können. Die Variationen von K sind aber nicht groß (von 0,095 bis 0,165). Weitere Untersuchungen müssen auch die Anwendbarkeit des von Lasareff gefundenen Gesetzes $\frac{a}{N} = \text{Konst}$ für die Gebiete von Periodenzahl 50000 bis 350000 auch für die hemmenden Nerven zeigen.

Moskau, Röntgenologisches Institut, Solianka 7.

Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons.

Von **J. v. Neumann** und **E. Wigner** in Berlin und Göttingen.

(Eingegangen am 19. Juni 1928.)

Es wird — ausgehend von der Lösung der spinfreien (aber die spin-Freiheitsgrade der Elektronen berücksichtigenden) Differentialgleichung für ein Atom, d. h. der Schrödingergleichung, in der die magnetischen Momente der Elektronen nicht eingeführt sind — die erste Näherung für die Eigenfunktionen mit Spin abgeleitet. Hieraus ergibt sich die Landésche g-Formel, die Burger-Dorgeloschen Summensätze usw.

Dritter Teil.

§ 1. Nach dem im ersten Teile dieser Arbeit * gegebenen Programm sollen hier diejenigen Gesetzmäßigkeiten der Spektren besprochen werden, die bei Mitberücksichtigung der Elektronenmagnete nach der Quantenmechanik nicht mehr streng, sondern nur, wenn die Multiplettaufspaltung klein ist, gelten. Hierher gehört vor allem die Landésche g-Formel, von den Burger-Dorgeloschen Summensätzen diejenigen, die das Verhältnis der Intensitäten verschiedener Linien eines Multipletts regeln (während die Sätze, die das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Zeemankomponenten einer Linie regeln, streng gelten und in II besprochen worden sind **), und schließlich die Intervallregeln. Was die Intervallregel anbetrifft, so ist es bekanntlich bei unserem unrelativistischen Standpunkt nicht möglich, die richtige absolute Größe dieser Aufspaltung herauszubekommen; und nachdem die Berechnung mit Hilfe der Formeln des § 2 elementar ist, möchten wir auf eine nähere Ausführung verzichten.

Von bisherigen Untersuchungen über diese Frage ist zunächst die Arbeit von W. Heisenberg und P. Jordan *** zu nennen, die den Fall von Dubletts und die von P. A. M. Dirac ****, die allgemeine Multipletts behandelt. Indessen sind beide Arbeiten unter der Voraussetzung geschrieben, daß wir es mit einem Leuchtelektron zu tun haben, das sich

---

* ZS. f. Phys. **47**, 203, 1928; diese Arbeit soll als I zitiert werden. Der ebenfalls häufig benutzte zweite Teil (ebenda **49**, 73, 1928) als II, eine etwas ältere Arbeit des einen von uns: ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927, als F.

** Sie sollen trotzdem von einem etwas anderen Standpunkt aus noch einmal kurz besprochen werden.

*** ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

**** Proc. Roy. Soc. **111**, 281, 1926.

unter dem Einfluß eines geladenen und mit einem magnetischen Moment behafteten Kerns, des „Rumpfes", bewegt. Wir werden diese Annahme nicht machen, sondern das Atom regelrecht als Mehrelektronenproblem auffassen. Wir möchten bemerken, daß der hier eingeschlagene Weg nicht der eleganteste ist, durch den man zu den erwähnten Regeln gelangt. Wenn wir doch diesen wählen, so geschieht das, weil dieser Weg der naheliegendste ist und bei der Berechnung anderer Größen auch immer beschritten werden kann. Wir berechnen nämlich zuerst die „erste Näherung" für die Eigenfunktion und dann mit ihrer Hilfe die fraglichen Matrixelemente. Es zeigt sich, daß man dabei keine Integrale wirklich auszuwerten hat.

Um auch eine andere Methode zu zeigen, sollen mit ihrer Hilfe die „streng gültigen Summensätze" nochmals abgeleitet werden. Wir möchten empfehlen, zuerst den mathematischen Anhang etwas anzusehen*.

§ 2. Die erste Näherung für die Eigenfunktionen. In II gingen wir von einem Eigenwert der spinfreien Differentialgleichung aus, der die azimutale Quantenzahl l und die Darstellungseigenschaft gegenüber der symmetrischen Gruppe (Vertauschen der Elektronen) z hatte. Die dazu gehörigen Eigenfunktionen seien $\psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$, so daß

$$P_{\mathfrak{R}}\,\psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n) = \psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) = \sum_{\nu} D^l_{\nu\mu}(\mathfrak{R})\,\psi_{\nu\zeta}(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n) \quad (1)$$

(wenn $\mathfrak{R}$ eine Drehung ist und $\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n$ aus $\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n$ durch diese Drehung hervorgeht) und

$$P_{\mathfrak{S}}\,\psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}_{\alpha_1}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_n}) = \psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) = \sum_{\eta} \mathcal{A}^z_{\eta\zeta}(\mathfrak{S})\,\psi_{\mu\eta}(\mathfrak{r}_{\alpha_1}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_n}), \quad (1\,a)$$

wenn $\mathfrak{S}$ die Permutation der Zahlen $1, 2, \ldots, n$ in die Zahlen $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$ ist. Aus jedem dieser $\psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$ bildeten wir dann 2^n Hyperfunktionen, und zwar war

$$\psi_{\mu\zeta\,\tau_1, \ldots, \tau_n}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n, s_1, \ldots, s_n) = 0, \quad (2)$$

wenn nicht $s_1 = \tau_1$, $s_2 = \tau_2, \ldots, s_n = \tau_n$ und

$$\psi_{\mu\zeta\,\tau_1, \ldots, \tau_n}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n, \tau_1, \ldots, \tau_n) = \psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n). \quad (2\,a)$$

Dies war der Inhalt des § 1 in II.

---

* Die $2l+1$-dimensionale Darstellung der Drehgruppe bezeichnen wir mit $\left(D^l_{\varkappa\lambda}(\mathfrak{R})\right)$, wo $\varkappa$ und λ von $-l$ bis $+l$ laufen. Um bei den häufig vorkommenden Summationen die Summationsgrenzen nicht immer explizite hinschreiben zu müssen, bestimmen wir, daß wir unter $D^l_{\varkappa\lambda}$, wenn $|\varkappa| > l$ oder $|\lambda| > l$, die Zahl 0 verstehen. Dadurch ist es möglich, die Summationen immer von $-\infty$ bis ∞ auszudehnen, so daß wir nur in § 5 an einigen Stellen auf die Grenzen der Summation achten müssen.

Dann bildeten wir in II alle antisymmetrischen Linearkombinationen der $\psi_{\mu\zeta\tau_1,\ldots,\tau_n}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n,s_1,\ldots,s_n)$. War insbesondere $l=0$, so ist $\mu=0$ und die antisymmetrischen Linearkombinationen seien

$$\Psi_m(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;s_1,\ldots,s_n)=\sum_{\zeta\tau_1\ldots\tau_n} {}^zC_{m\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}\,\psi_{0\zeta\tau_1,\ldots,\tau_n}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;s_1,\ldots,s_n)$$
$$=\sum_{\zeta} {}^zC_{m\zeta;s_1,\ldots,s_n}\,\psi_{0\zeta}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n), \tag{3}$$

wo wir zur Eindeutigkeit die Darstellungseigenschaft z der $\psi_{\mu\zeta}$ gegenüber der symmetrischen Gruppe noch als oberen Index bei ${}^zC_{m\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}$ hinzufügen*. Solche antisymmetrischen Linearkombinationen hatten wir $n-2z+1$, m soll daher von $-(\frac{1}{2}n-z)$ bis $\frac{1}{2}n-z$ laufen. Die $n-2z+1$ Hyperfunktionen von (3) mußten zu einem Term mit $j=\frac{1}{2}n-z$ zusammengefaßt werden, so daß wir annehmen können, daß m die magnetische Quantenzahl ist. Aus der Orthogonalität

$$\sum_{\tau_1\ldots\tau_n}\int \Psi_m\,\bar{\Psi}_{m'}=\delta_{mm'}$$

folgt

$$\sum_{\zeta\tau_1\ldots\tau_n} {}^zC_{m\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}\,{}^z\bar{C}_{m'\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}=\delta_{mm'}. \tag{4}$$

Außerdem ist nach dem Vorangehenden

$$O_{\mathfrak{R}}\Psi_m(\mathfrak{r}'_1,\ldots,\mathfrak{r}'_n;s_1,\ldots,s_n)=\sum_{m'} D^j_{m'm}(\mathfrak{R})\,\Psi_{m'}(\mathfrak{r}'_1,\ldots,\mathfrak{r}'_n;s_1,\ldots,s_n),$$

und mit Hilfe von (3) in II:

$$O_{\mathfrak{R}}\Psi_m(\mathfrak{r}'_1,\ldots,\mathfrak{r}'_n;s_1,\ldots,s_n)=\sum_{t_1\ldots t_n} a_{s_1,\ldots,s_n;t_1,\ldots,t_n}\,\Psi_m(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;s_1,\ldots,s_n)$$

folgt hieraus durch (3)**:

$$\sum_{\sigma_1\ldots\sigma_n} a_{\tau_1,\ldots,\tau_n;\sigma_1,\ldots,\sigma_n}\,{}^zC_{m\zeta;\sigma_1,\ldots,\sigma_n}=\sum_{m'} D^{1/2\,n-z}_{m'm}\cdot {}^zC_{m'\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}. \tag{5}$$

Nun gibt aber (3) nicht nur im Falle von $l=0$, sondern natürlich immer alle antisymmetrischen Hyperfunktionen. Diese sind also

$$\Phi_{kz}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;\tau_1,\ldots,\tau_n)=\sum_{\zeta} {}^zC_{k\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}\,\psi_{z\zeta}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n), \tag{6}$$

wo für die ${}^zC_{k\zeta\tau_1,\ldots,\tau_n}$ Gleichungen (4) und (5) gelten. Aus diesen Φ_{kz} müssen wir nun Linearkombinationen bilden, die sich bei der Operation $O_{\mathfrak{R}}$

* Die ${}^zC_{m\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}$ sind dann reine Zahlen, die nur von ihren Indizes abhängen. Wir bevorzugen auch sonst immer das Ausschreiben aller Indizes und Argumente, weil dies zwar die Formeln etwas verlängert, dem Leser aber viel unnötiges Nachdenken erspart.

** Die Formeln (4) und (5) werden wir im folgenden öfters verwenden.

nach irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe transformieren. Wir bilden zunächst

$$O_{\Re}\,\Phi_{k\varkappa}(\mathfrak{r}'_1,\ldots,\mathfrak{r}'_n;\tau_1,\ldots,\tau_n)=\sum_{\sigma_1\ldots\sigma_n} a_{\tau_1,\ldots,\tau_n;\,\sigma_1,\ldots,\sigma_n}(\Re)\cdot\Phi_{k\varkappa}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;\sigma_1,\ldots,\sigma_n)$$

$$=\sum_{\sigma_1\ldots\sigma_n}\sum_{\zeta} a_{\tau_1,\ldots,\tau_n;\,\sigma_1,\ldots,\sigma_n}\,{}^{z}C_{k\zeta;\,\sigma_1,\ldots,\sigma_n}\,\psi_{\varkappa\zeta}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n)$$

$$=\sum_{\zeta k'} D^{1/2\,n-z}_{k'k}(\Re)\,{}^{z}C_{k'\zeta;\,\tau_1,\ldots,\tau_n}\,\psi_{\varkappa\zeta}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n) \qquad (7)$$

wegen (5). Dies ergibt nunmehr mit Rücksicht auf (1):

$$O_{\Re}\,\Phi_{k\varkappa}(\mathfrak{r}'_1,\ldots,\mathfrak{r}'_n;\,\tau_1,\ldots,\tau_n)$$

$$=\sum_{\zeta k'}\sum_{\varkappa'} D^{1/2\,n-z}_{k'k}\,{}^{z}C_{k'\zeta;\,\tau_1,\ldots,\tau_n}\,D^{l}_{\varkappa'\varkappa}\,\psi_{\varkappa'\zeta}(\mathfrak{r}'_1,\ldots,\mathfrak{r}'_n)$$

$$=\sum_{k'\varkappa'}\sum_{\iota} s^{\iota}_{k'+\varkappa',k'}\left(\tfrac{1}{2}n-z,l\right)\widetilde{s}^{\iota}_{k+\varkappa,k}\left(\tfrac{1}{2}n-z,l\right)D^{\iota}_{k'+\varkappa',k+\varkappa}$$

$$\cdot\,\Phi_{k'\varkappa'}(\mathfrak{r}'_1,\ldots,\mathfrak{r}'_n;\,\tau_1,\ldots,\tau_n), \qquad (7\,\mathrm{a})$$

wegen (III) im Anhang und (6). Wenn wir für $\varkappa = m-k$ und für $\varkappa' = m'-k'$ setzen, erhalten wir nach Multiplikation mit s^{j}_{mk} und Summation über k unter Beachtung von (II) des Anhanges:

$$O_{\Re}\sum_{k} s^{j}_{mk}\,\Phi_{k,\,m-k}=\sum_{m'} D^{j}_{m'm}(\Re)\sum_{k'} s^{j}_{m'k'}\,\Phi_{k',\,m'-k'}. \qquad (8)$$

Die Funktionen

$$\Psi^{j}_{m}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n;\,\tau_1,\ldots,\tau_n)=\sum_{k} s^{j}_{mk}\left(\tfrac{1}{2}n-z,l\right)\Phi_{k,\,m-k}$$

$$=\sum_{k,\zeta} s^{j}_{mk}\left(\tfrac{1}{2}n-z,l\right)\,{}^{z}C_{k\zeta;\,\tau_1,\ldots,\tau_n}\,\psi_{m-k,\zeta}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n) \qquad (9)$$

sind also antisymmetrische Hyperfunktionen, die sich nach irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe transformieren, sie bilden die gesuchten ersten Näherungen für die Eigenfunktionen, wenn die Wirkung der magnetischen Momente der Elektronen klein ist und als Störung betrachtet werden kann.

Formel (9) gibt auch das Vektorzusammensetzungsmodell wieder, da aus ihr unmittelbar hervorgeht, daß j von $|l-\frac{1}{2}n+z|$ bis $l+\frac{1}{2}n-z$ laufen kann. Wir wollten diese Formel ableiten, da mit ihrer Hilfe Matrixelemente in der hier betrachteten Näherung im allgemeinen einfach zu berechnen sind.

§ 3. Einige streng gültige Formeln. Wir wollen zuerst die streng gültigen Summensätze auf einem etwas anderen Wege, als in *F* und II ableiten. Wir bezeichnen das innere Produkt, also bei Hyperfunktionen:

$$\sum_{s_1\ldots s_n}\int f(x_1,\ldots,z_n;\,s_1,\ldots,s_n)\,\widetilde{g}(x_1,\ldots,z_n;\,s_1,\ldots,s_n)\,dx_1\ldots dz_n,$$

wie in II mit (f, g). Dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand Ψ_m in den Zustand $\Psi'_{m'}$, wenn man die magnetischen Kräfte vernächlässigt, durch das Quadrat von

$$U^{\alpha}_{mm'} = (\Psi_m,\ X_\alpha \Psi'_{m'}) \tag{10}$$

gegeben, wenn wir für

$$\left.\begin{aligned} x_1 + \cdots + x_n &= X_1 \\ y_1 + \cdots + y_n &= X_2 \\ z_1 + \cdots + z_n &= X_3 \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

setzen. Wir haben außerdem, wenn $\mathfrak{R}$ eine Drehung ist:

$$O_{\mathfrak{R}} X_\alpha \Psi'_{m'} = X''_\alpha O_{\mathfrak{R}} \Psi'_{m'}, \tag{12}$$

wo X_α aus X''_α durch die Drehung $\mathfrak{R}$ hervorgeht, also $X_\alpha = \sum_\beta \mathfrak{R}_{\alpha\beta} X''_\beta$ ist*. Bezeichnen wir $(\Psi_m, X''_\beta \Psi'_{m'})$ mit $U''^{\beta}_{mm'}$, so ist

$$\left.\begin{aligned} U^{\alpha}_{mm'} &= \sum_\beta \mathfrak{R}_{\alpha\beta} U''^{\beta}_{mm'}, \\ \sum_\alpha U^{\alpha}_{mm'} \bar{U}^{\alpha}_{mm'} &= \sum_{\alpha\beta\beta'} \mathfrak{R}_{\alpha\beta} \mathfrak{R}_{\alpha\beta'} U''^{\beta}_{mm'} \bar{U}''^{\beta'}_{mm'} \\ &= \sum_\beta U''^{\beta}_{mm'} \bar{U}''^{\beta}_{mm'}. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Da $O_{\mathfrak{R}}$ ein unitärer Operator ist, ist zudem

$$\begin{aligned} U^{\alpha}_{mm'} &= (O_{\mathfrak{R}} \Psi_m,\ O_{\mathfrak{R}} X_\alpha \Psi'_{m'}) \\ &= \sum_{\mu\mu'} D^{j}_{\mu m} D^{j'}_{\mu' m'} (\Psi_\mu,\ X''_\alpha \Psi'_{\mu'}) \end{aligned} \tag{14}$$

wegen (12). Erheben wir dies zum Quadrat und summieren über α von 1 bis 3 und über m', so gilt

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha m'} \left| U^{\alpha}_{mm'} \right|^2 &= \sum_{\substack{\mu\mu' \\ \nu\nu'}} \sum_{\substack{\alpha \\ m'}} D^{j}_{\mu m} D^{j'}_{\mu' m'} \bar{D}^{j}_{\nu m} \bar{D}^{j'}_{\nu' m'} U''^{\alpha}_{\mu\mu'} \bar{U}''^{\alpha}_{\nu\nu'} \\ &= \sum_{\mu\mu'} \sum_{\nu\alpha} D^{j}_{\mu m} \bar{D}^{j}_{\nu m} U''^{\alpha}_{\mu\mu'} \bar{U}''^{\alpha}_{\nu\mu'} \end{aligned} \tag{14a}$$

wegen der Orthogonalität von $(D^{j'}_{\mu' m'})$.

Integrieren wir dies über alle Drehungen $\mathfrak{R}$, so erhalten wir wegen der Orthogonalitätsbeziehungen der Darstellungselemente (siehe z. B. F, Formel 1 b) und (13):

$$c \sum_{\alpha m'} \left| U^{\alpha}_{mm'} \right|^2 = c' \sum_{\mu} \sum_{\alpha\mu'} \left| U^{\alpha}_{\mu\mu'} \right|^2, \tag{15}$$

* Wir bezeichnen hier die Matrix der Drehung $\mathfrak{R}$ durch $(\mathfrak{R}_{\alpha\beta})$, weiter gehöre Ψ_m zu einem Term mit der inneren Quantenzahl j, $\Psi'_{m'}$ zu einem mit der Quantenzahl j'.

d. h. die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten in allen Richtungen, die zum anderen (j') Term führen, ist unabhängig von m. Dies ist die ursprüngliche Gestalt der Summensätze. Hätten wir unsere Überlegungen nicht auf Hyperfunktionen, sondern auf einfache Funktionen angewandt und $P_{\mathfrak{R}}$ an Stelle von $O_{\mathfrak{R}}$ geschrieben, so hätten wir die Summenregeln von F erhalten.

Es scheint bemerkenswert, daß (15) die Auswahlregeln für die innere bzw. azimutale Quantenzahl mit enthält, wenn man diejenige für die magnetische Quantenzahl als bekannt voraussetzt. Nehmen wir nämlich $j' \leqq j-2$ und setzen in (15) $m = j$, so verschwindet die linke Seite, da m höchstens den Wert j annehmen kann. Hieraus folgt, daß auch die rechte Seite von (15), d. h. sämtliche Übergangswahrscheinlichkeiten verschwinden.

Wenn man die magnetischen Kräfte der Lichtanregung nicht vernachlässigt, so haben die Übergangswahrscheinlichkeiten eine etwas andere Gestalt. An Stelle von $e\mathfrak{E}z_i$ steht dann $P_1 = \frac{eh\mathfrak{A}}{2\mu c}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_i}$, wo $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential ist und wir haben noch ein Glied, das von den magnetischen Momenten der Elektronen herrührt $P_2 = \frac{eh\mathfrak{H}}{4\pi\mu c}\tau_i$. Im allgemeinen ist P_1 viel viel größer als P_2 $\left(\text{größenordnungsmäßig } \sqrt{\frac{\mu c^2}{h\nu}}\right)$ und für P_1, d. h. für die Matrixelemente $(\Psi_m, P_1\Psi'_{m'})$ leitet man die Summensätze genau wie für $(\Psi_m, X\Psi'_{m'})$ ab. Die Beobachtbarkeit einer Abweichung wegen P_2 ist umso weniger zu erwarten, als die Auswahlregeln für j — bei denen allein eine so feine Prüfung möglich wäre — auch für P_2 gelten.

§ 4. Die Proportionalität der Aufspaltung mit der magnetischen Quantenzahl m gilt auch bei beliebigen Kopplungsverhältnissen. Das Zusatzglied in der Hamiltonschen Funktion, das einem Magnetfeld in der Z-Achse entspricht, besteht nämlich aus zwei Teilen. Der erste Teil rührt von der Bahnbewegung der Elektronen her und lautet

$$H_1 = \frac{he\mathfrak{H}}{4\pi i\mu c}\sum_k\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right), \tag{16}$$

wo e und μ Ladung und Masse des Elektrons sind. Der zweite Teil des Zusatzgliedes rührt von den magnetischen Momenten der Elektronen her und lautet

$$H_2 = \frac{he\mathfrak{H}}{4\pi\mu c}\sum_k\tau_k. \tag{16a}$$

Sie ist durchaus von der Größenordnung von H_1. Leicht zu berechnen sind die Matrixelemente

$$Z_1 = [\Psi_m, (H_1 + \tfrac{1}{2} H_2)\Psi_m]. \tag{17}$$

Verstehen wir nämlich unter $\mathfrak{R}$ eine infinitesimale Drehung um die Z-Achse um den Winkel $\Delta\alpha$, so ist

$$O_{\mathfrak{R}}\Psi_m(x_1', \ldots, z_n'; \tau_1, \ldots, \tau_n) = e^{i(\tau_1 + \cdots + \tau_n)\frac{1}{2}\Delta\alpha} \cdot \Psi_m(x_1, \ldots, z_n; \tau_1, \ldots, \tau_n) \tag{18}$$

wegen (3), (4) und (4a) in II. Dabei gilt für

$$\left.\begin{aligned} x_k &= x_k' - \Delta\alpha\, y_k' \\ y_k &= y_k' + \Delta\alpha\, x_k' \\ z_k &= z_k', \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

so daß man (18) auch schreiben kann

$$\left.\begin{aligned} &O_{\mathfrak{R}}\Psi_m(x_1', \ldots, z_n';\ \tau_1, \ldots, \tau_n) \\ &= \left[1 + i\sum_k \tau_k \cdot \tfrac{1}{2}\Delta\alpha\right]\left[1 + \Delta\alpha \sum_k \left(x_k' \frac{\partial}{\partial y_k'} - y_k' \frac{\partial}{\partial x_k'}\right)\right] \cdot \Psi_m(x_1', \ldots, z_n'; \tau_1, \ldots, \tau_n) \\ &= \left\{1 + i\Delta\alpha \frac{4\pi\mu c}{he\mathfrak{H}}\left(H_1 + \frac{1}{2} H_2\right)\right\}\Psi_m(x_1', \ldots, z_n';\ \tau_1, \ldots, \tau_n). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Es ist also

$$\left(H_1 + \frac{1}{2} H_2\right)\Psi_m = \frac{O_{\mathfrak{R}} - 1}{i\Delta\alpha} \frac{he\mathfrak{H}}{4\pi\mu c}\Psi_m, \tag{19a}$$

da aber

$$O_{\mathfrak{R}}\Psi_m = e^{im\Delta\alpha}\Psi_m = (1 + im\Delta\alpha)\Psi_m$$

ist, haben wir

$$\left(H_1 + \frac{1}{2} H_2\right)\Psi_m = \frac{he\mathfrak{H}}{4\pi\mu c} m\Psi_m, \tag{20}$$

so daß für

$$Z_1 = \left(\Psi_m, \frac{he\mathfrak{H}}{4\pi\mu c} m\Psi_m\right) = \frac{he\mathfrak{H}}{4\pi\mu c} m \tag{17a}$$

in der Tat die Aufspaltung des normalen Zeemaneffekts folgt.

Die Berechnung des zweiten Teiles des Zusatzgliedes

$$Z_2 = \left(\Psi_m, \frac{1}{2} H_2 \Psi_m\right) = \frac{he\mathfrak{H}}{8\pi\mu c}\sum_k (\Psi_m, \tau_k \Psi_m) = \frac{n\, he\mathfrak{H}}{8\pi\mu c} \cdot (\Psi_m, \tau_1 \Psi_m) \tag{21}$$

gestaltet sich merkwürdigerweise sehr kompliziert, wenn man streng rechnet, d. h. nicht die Näherungsformel (9) benutzt. Wir berechnen zuerst

$$O_{\mathfrak{R}}\tau_1\Psi_m(\mathfrak{r}_1', \ldots, \mathfrak{r}_n'; \tau_1, \ldots, \tau_n) = \sum_{\sigma_1 \ldots \sigma_n} a_{\tau_1, \ldots, \tau_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n}\sigma_1\Psi_m(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n)$$

und dies ist wegen

$$\sum_{\varrho_1 \cdots \varrho_n} \tilde{a}_{\varrho_1, \ldots, \varrho_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n}(\Re)\, O_\Re\, \Psi_m(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n; \varrho_1, \ldots, \varrho_n)$$

$$= \sum_{\varrho_1 \cdots \varrho_n} \tilde{a}_{\varrho_1, \ldots, \varrho_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n}(\Re) \sum_{m'} D_{m'm}(\Re)\, \Psi_{m'}(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n; \varrho_1, \ldots, \varrho_n)$$

$$= \sum_{\varrho_1 \cdots \varrho_n} \tilde{a}_{\varrho_1, \ldots, \varrho_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n}(\Re) \sum_{\nu_1 \cdots \nu_n} a_{\varrho_1, \ldots, \varrho_n; \nu_1, \ldots, \nu_n}(\Re)\, \Psi_m(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \nu_1, \ldots, \nu_n)$$

$$= \Psi_m(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n)$$

gleich

$$O_\Re\, \tau_1\, \Psi_m(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n; \tau_1, \ldots, \tau_n)$$

$$= \sum_{\sigma_1 \ldots \sigma_n} a_{\tau_1, \ldots, \tau_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n}\, \sigma_1 \sum_{\varrho_1 \ldots \varrho_n} \sum_{m'} \tilde{a}_{\varrho_1, \ldots, \varrho_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n} D_{m'm} \cdot \Psi_{m'}(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n; \varrho_1, \ldots, \varrho_n),$$

worin man die Summation wegen (4) in II

$$a_{\tau_1, \ldots, \tau_n; \sigma_1, \ldots, \sigma_n} = a_{\tau_1 \sigma_1} \cdot a_{\tau_2 \sigma_2} \cdots a_{\tau_n \sigma_n}$$

über $\sigma_2, \sigma_3, \ldots, \sigma_n$ direkt ausführen kann und erhält

$$O_\Re\, \tau_1\, \Psi_m(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n; \tau_1, \ldots, \tau_n)$$

$$= \sum_{\sigma_1, \varrho_1} \sum_{m'} a_{\tau_1 \sigma_1}\, \sigma_1\, \tilde{a}_{\varrho_1 \sigma_1} D_{m'm}\, \Psi_{m'}(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n; \varrho_1, \tau_2, \ldots, \tau_n)$$

$$\sum_{m'} \sum_{\varrho} x_{\tau_1 \varrho} D_{m'm}\, \Psi_{m'}(\mathfrak{r}'_1, \ldots, \mathfrak{r}'_n; \varrho_1, \tau_2, \ldots, \mathfrak{r}_n) \qquad (22)$$

mit $x_{\tau\varrho} = \sum_{\sigma} a_{\tau\sigma}\, \sigma\, \tilde{a}_{\varrho\sigma}$

$$x_{-1\,-1} = -\cos\beta \qquad x_{-1\,1} = e^{-i\alpha} \sin\beta$$

$$x_{1\,-1} = e^{i\alpha} \sin\beta \qquad x_{1\,1} = \cos\beta.$$

Da der Summationsbuchstabe ϱ in (22) nur die beiden Werte τ_1 und $-\tau_1$ anzunehmen hat

$$O_\Re\, \tau_1\, \Psi_m(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \tau_1, \ldots, \tau_n)$$

$$= \sum_{m'} D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) [\tau_1 \cos\beta \cdot \Psi_{m'}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n)$$

$$+ e^{i\tau_1\alpha} \sin\beta \cdot \Psi_{m'}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; -\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n)]. \qquad (23)$$

Nun ist

$$(\Psi_m, \tau_1\, \Psi_m) = (O_\Re\, \Psi_m,\ O_\Re\, \tau_1 \Psi_m)$$

$$= \sum_{m' m''} \sum_{\tau_1 \ldots \tau_n} D_{m''m} \cdot \widetilde{D}_{m'm} \cdot \Psi_{m''}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \tau_1, \ldots, \tau_n) \qquad (23\,\mathrm{a})$$

$$\cdot [\tau_1 \cos\beta\, \widetilde{\Psi}_{m'}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n) + e^{-i\tau_1\alpha} \sin\beta\, \widetilde{\Psi}_{m'}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; -\tau_1, \tau_2, \ldots, \tau_n)].$$

Nun ist (F, S. 640) $D^1_{0\,0}(\alpha, \beta, \gamma) = \cos\beta$ und $D^1_{\tau_0}(\alpha, \beta, \gamma) = -\tau\, e^{i\tau\alpha} \dfrac{\sin\beta}{\sqrt{2}}$.

Setzt man dies in (23 a) ein, so kann man wegen III a ff. des Anhanges über alle Drehungen integrieren. Die Integration ergibt auf der rechten Seite

$$s^j_{m'm''}(j, 1)\, s^j_{m\,m}(j, 1),$$

so daß man den Faktor $s^{j}_{m\,m}(j,1) = \frac{m}{\sqrt{j}\,\sqrt{2j+1}}$ (V des Anhanges) ausklammern kann und der Klammerausdruck unabhängig von m wird. Auf der linken Seite steht $(\mathfrak{P}_m, \tau_1 \mathfrak{P}_m)$ mit einer Konstanten multipliziert. Hiermit ist also bewiesen, daß auch Z_2 proportional zu m ist. Es folgt, daß die Termaufspaltung des Zeemaneffekts bei kleinen Feldstärken mit m proportional ist, d. h. die Zeemanterme bei beliebigen Kopplungsverhältnissen äquidistant sind.

§ 5. Landésche g-Formel. Für den Fall, daß die Multiplettaufspaltung klein ist, d. h. die Wirkung der Elektronenmagnete für die Eigenfunktionen in erster Näherung zu vernachlässigen ist, können wir mit Hilfe unserer Formel (9) auch Z_2 berechnen und müssen dann, wenn wir den Wert für Z_1 aus (17a) entnehmen, für $Z_1 + Z_2$ die Landésche g-Formel erhalten.

Auch hier scheinen wir etwas weiter ausholen zu müssen. Denken wir in (5) die Abhängigkeit von den drei Eulerschen Winkeln α, β, γ eingeschrieben und differenzieren wir (5) nach γ. Wir erhalten

$$\sum_{\sigma_1 \dots \sigma_n} a_{\tau_1,\dots,\tau_n;\,\sigma_1,\dots,\sigma_n} \tfrac{1}{2}(\sigma_1 + \dots + \sigma_n) \cdot {}^{z}C_{m\zeta;\,\sigma_1,\dots,\sigma_n}$$
$$= \sum_{m'} D_{m'm}\, m \cdot {}^{z}C_{m'\zeta;\,\tau_1,\dots,\tau_n}; \tag{5a}$$

multiplizieren wir dies — um das a von der linken Seite wegzuschaffen — mit $\tilde{a}_{\tau_1,\dots,\tau_n;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}$ und summieren wir über $\tau_1 \dots \tau_n$. Wenn wir dann noch mit ${}^{z}\tilde{C}_{m\zeta;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}$ multiplizieren, erhalten wir

$$\tfrac{1}{2}(\varrho_1 + \dots + \varrho_n)\ {}^{z}C_{m\zeta;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}\ {}^{z}\tilde{C}_{m\zeta;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}$$
$$= \sum_{m'} \sum_{\tau_1 \dots \tau_n} D_{m'm}\, m\, \tilde{a}_{\tau_1,\dots,\tau_n;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}\ {}^{z}C_{m'\zeta;\,\tau_1,\dots,\tau_n}\ {}^{z}\tilde{C}_{m\zeta;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}.$$

Summieren wir dies über $\varrho_1 \dots \varrho_n$ und benutzen rechts wiederum (5)

$$\tfrac{1}{2} \sum_{\varrho_1 \dots \varrho_n} (\varrho_1 + \dots + \varrho_n)\, |{}^{z}C_{m\zeta;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}|^2$$
$$\sum_{\tau_1 \dots \tau_n} \sum_{m',\,m''} D_{m'm}\, m\, \tilde{D}_{m''m}\ {}^{z}\tilde{C}_{m''\zeta;\,\tau_1,\dots,\tau_n}\ {}^{z}C_{m'\zeta;\,\tau_1,\dots,\tau_n},$$

was schließlich wegen (4) und über alle Drehungen integriert wegen der Orthogonalitätsrelationen der Darstellungselemente

$$\tfrac{1}{2} \sum_{\varrho_1 \dots \varrho_n} \sum_{\zeta} |{}^{z}C_{m\zeta;\,\varrho_1,\dots,\varrho_n}|^2\, (\varrho_1 + \dots + \varrho_n) = m \tag{5b}$$

ergibt.

Betrachten wir also $Z_2 = \frac{h e \mathfrak{H}}{8 \pi \mu c} \cdot (\psi_{m'} (\tau_1 + \cdots + \tau_n) \psi_m)$ und setzten für ψ_m (9) ein, so haben wir*

$$\sum_{\tau_1 \ldots \tau_n} \int \sum_{k\zeta} s^j_{mk}(r, l)\ {}^zC_{k\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}\, \psi_{m-k,\zeta}$$

$$\cdot (\tau_1 + \cdots + \tau_n) \sum_{k',\zeta'} \tilde{s}^j_{mk'}(r, l)\ {}^z\tilde{C}_{k'\zeta';\tau_1,\ldots,\tau_n}\, \tilde{\psi}_{m-k',\zeta'},$$

worin wir die Integration wegen der Orthogonalität der ψ ausführen können (sie ergibt $\delta_{kk'} \cdot \delta_{\zeta\zeta'}$), und wir haben

$$Z_2 \frac{8 \pi \mu c}{h e \mathfrak{H}} = \sum_{\tau_1 \ldots \tau_n} \sum_{k\zeta} s^j_{mk}(r, l)\, \tilde{s}^j_{mk}(r, l)\, |{}^zC_{k\zeta;\tau_1,\ldots,\tau_n}|^2 (\tau_1 + \cdots + \tau_n)$$

$$= 2 \sum_k s^j_{mk}(r, l)\, \tilde{s}^j_{mk}(r, l)\, k. \tag{24}$$

Wir wissen aus dem vorangehenden § 4, daß Z_2 proportional zu m ist. Wir können also

$$\sum_k s^j_{mk}(r, l)\, \tilde{s}^j_{mk}(r, l)\, k = f(j, l, r)\, m \tag{25}$$

für $|m| \leqq j$ schreiben. Für $|m| > j$ ist dagegen natürlich

$$\sum_k s^j_{mk}(r, l)\, \tilde{s}^j_{mk}(r, l)\, k = 0. \tag{25a}$$

Bilden wir jetzt

$$\sum_{j=m}^{\infty} m f(j, l, r) = \sum_{jk} s^j_{mk}(r, l)\, \tilde{s}^j_{mk}(r, l)\, k.$$

Hierin können wir mit Hilfe von (II) des Anhanges die Summation über j ausführen. Nach ihr ist

$$\sum_{j=m}^{\infty} s^j_{mk}(r, l)\, \tilde{s}^j_{mk}(r, l) = 1, \tag{II}$$

wenn $|k| \leqq r$ und $|m - k| \leqq l$, sonst natürlich 0. Wir erhalten folglich,

$$\sum_{j=m}^{\infty} \sum_k s^j_{mk}(r, l)\, \tilde{s}^j_{mk}(r, l)\, k = \sum_{k=m-l}^{r} k = \frac{m - l + r}{2} (r - m + l + 1),$$

so daß

$$\sum_{j=m}^{\infty} f(j, l, r) = \frac{1}{m} \frac{(m - l + r)(l + r - m + 1)}{2} \tag{25b}$$

* Wir setzen der Bequemlichkeit halber r für $\frac{1}{2} n - z$.

wird. Setzen wir für m jetzt $m+1$ und ziehen die so entstandene Gleichung aus (25 b) ab, so erhalten wir

$$\sum_{j=m}^{\infty} f(j,l,r) - \sum_{j=m+1}^{\infty} f(j,l,r) = f(m,l,r)$$

$$= \frac{(m-l+r)(l+r-m+1)}{2m} - \frac{(m+1-l+r)(l+r-m)}{2(m+1)}$$

$$= \frac{m(m+1)-l(l+1)+r(r+1)}{2m(m+1)},$$

wie man leicht verifiziert. Führen wir diesen Wert für f in (24) ein, so erhalten wir für Z_2

$$Z_2 = \frac{he\mathfrak{H}}{8\pi\mu c}\, 2 \cdot \frac{j(j+1)-l(l+1)+r(r+1)}{2j(j+1)}\, m, \qquad (24\,a)$$

so daß wir für $Z_1 + Z_2$ mit (17 a)

$$Z_1 + Z_2 = m \frac{he\mathfrak{H}}{4\pi\mu c}\left[1 + \frac{j(j+1)-l(l+1)+r(r+1)}{2j(j+1)}\right], \qquad (26)$$

d. h. die Landésche g-Formel erhalten. (Siehe z. B. E. Back und A. Landé: Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. Berlin 1925. S. 41, Formel (20'). Dort steht $J - \frac{1}{2}$ für unser j; $K - \frac{1}{2}$ für unser l und $R - \frac{1}{2}$ für unser $r = \frac{1}{2}n - z$).

§ 6. Wenn zur Ableitung von (26) viel Rechnung notwendig erschien, so ist es umso angenehmer zu sehen, daß man die Summensätze im wesentlichen schon sieht, wenn man die entsprechenden Ausdrücke aufgeschrieben hat.

Wir betrachten zwei Terme der spinfreien Differentialgleichung. Die Eigenfunktionen des einen seien $\psi_{\mu\zeta}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$, er habe die azimutale Quantenzahl l und gehöre zur Partitio z, die Eigenfunktionen des anderen Terms seien $\psi'_{\mu'\zeta'}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$, die azimutale Quantenzahl sei l', die Partitio ebenfalls z, da sonst die Übergangswahrscheinlichkeiten in der hier betrachteten Näherung überhaupt verschwinden. Wir bezeichnen das Integral

$$\int \psi_{\mu\zeta} X_\alpha \tilde{\psi}'_{\mu'\zeta'} = U^\alpha_{\mu\mu'} \delta_{\zeta\zeta'}, \qquad (27)$$

wo X_α in (11) definiert ist. Der spinfreie Summensatz besagt dann, daß

$$\sum_{\alpha\mu'} U^\alpha_{\mu\mu'} \tilde{U}^\alpha_{\mu\mu'} = c, \qquad (15\,a)$$

d. h. unabhängig von μ ist.

Die erste Näherung (9) für die Hyperfunktion mit der inneren Quantenzahl j und der magnetischen m, die aus dem ersten Term entsteht, ist

$$\sum_{k\,\zeta} s^{j}_{m\,k}(r,l)\,{}^{z}C_{k\,\zeta;\,\tau_1,\ldots,\tau_n}\,\psi_{m-k,\,\zeta}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n) = \mathfrak{P}\mathfrak{r}^{j}_{m}. \tag{9b}$$

Für die Hyperfunktion, die aus dem zweiten Term entsteht und die Quantenzahlen j', m' hat, haben wir

$$\sum_{k'\,\zeta'} s^{j'}_{m'k'}(r,l')\,{}^{z}C_{k'\zeta';\,\tau_1,\ldots,\tau_n}\,\psi'_{m'-k',\,\zeta'}(\mathfrak{r}_1,\ldots,\mathfrak{r}_n) = \mathfrak{P}\mathfrak{r}'^{j'}_{m'}. \tag{9b}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist also das Quadrat von

$$V^{\alpha}_{jm,j'm'} = \sum_{\tau_1\ldots\tau_n}\int \mathfrak{P}\mathfrak{r}^{j}_{m}\,X_\alpha\,\tilde{\mathfrak{P}}\mathfrak{r}'^{j'}_{m'}$$

$$= \sum_{\tau_1\ldots\tau_n}\sum_{k\,\zeta\,k'\,\zeta'} s^{j}_{m\,k}(r,l)\,\tilde{s}^{j'}_{m'k'}(r,l')\,.\,{}^{z}C_{k\,\zeta;\,\tau_1,\ldots,\tau_n}\,{}^{z}\tilde{C}_{k'\zeta';\,\tau_1,\ldots,\tau_n}\,.\int \psi_{m-k\,\zeta}X_\alpha\,\psi_{m'-k'\zeta'},$$

oder wegen (27) und (4)

$$V^{\alpha}_{jm,j'm'} = \sum_{k} U^{\alpha}_{m-k,\,m'-k}\,s^{j}_{m\,k}(r,l)\,s^{j}_{m'k}(r,l'), \tag{27a}$$

Die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten vom Zustand j, m in alle Zustände j', m' in allen Richtungen X, Y, Z ist

$$S_{jm} = \sum_{\alpha\,j'\,m'} V^{\alpha}_{jm,\,j'\,m'}\,\tilde{V}^{\alpha}_{jm,\,j'\,m'}$$

$$= \sum_{\alpha j' m'}\sum_{k\,k'} U^{\alpha}_{m-k,m'-k}\,\tilde{U}^{\alpha}_{m-k',m'-k'}\,s^{j}_{mk}(r,l)\,.\,\tilde{s}^{j}_{mk'}(r,l)\,.\,\tilde{s}^{j'}_{m'k}(r,l')\,.\,s^{j'}_{m'k'}(r,l'), \tag{28}$$

worin aber die Summation über j' wegen (II) des Anhanges leicht auszuführen ist. Wenn man für $k = m + \eta$ und $m' = m + \eta + \eta'$ setzt, erhält man

$$S_{jm} = \sum_{\alpha\,\eta\,\eta'} U^{\alpha}_{\eta\,\eta'}\,\tilde{U}^{\alpha}_{\eta\,\eta'}\,s^{j}_{m,\,m+\eta}(r,l)\,\tilde{s}^{j}_{m,\,m+\eta}(r,l), \tag{28a}$$

was wegen (15a)

$$S_{jm} = c\sum_{\eta} s^{j}_{m,\,m+\eta}(r,l)\,\tilde{s}^{j}_{m,\,m+\eta}(r,l). \tag{28b}$$

Dies ist aber nach (IV) des Anhanges

$$S_{jm} = c\sum_{\eta} s^{j}_{m,\,-\eta}(l,r)\,\tilde{s}^{j}_{m,\,-\eta}(l,r) = c \tag{29}$$

wegen (II) des Anhanges. Die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten ist also unabhängig von j und m.

§ 7. Hiermit schließen wir unsere Rechnungen ab. Man sieht, daß man ohne besondere Mühe fast beliebig viele Zusammenhänge zwischen Übergangswahrscheinlichkeiten und dergleichen herstellen könnte. Wir glauben, daß es nützlich ist, die streng gültigen Gesetze von denen ab-

zusondern, die nur bei gewissen Kopplungsverhältnissen gelten, da namentlich die Prüfung der ersteren zur Entscheidung für oder wider die Notwendigkeit und Art von Zusatzgliedern geeignet erscheint. Sonst kam es uns hauptsächlich darauf an, die Theorie der qualitativen Struktur der Atomspektren zu einem gewissen Abschluß zu bringen.

Anhang.

Es sei $(D^l_{\varkappa\lambda}(\Re))$ die $2l+1$-dimensionale Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe, $(D^{l'}_{\varkappa\lambda}(\Re))$ die $2l'+1$-dimensionale. Die Matrizen $(M_{\varkappa\varkappa',\lambda\lambda'}(\Re))$ mit

$$M_{\varkappa\varkappa',\lambda\lambda'}(\Re) = D^l_{\varkappa\lambda}(\Re) \cdot D^{l'}_{\varkappa'\lambda'}(\Re)$$

bilden dann offenbar auch eine Darstellung, und zwar eine $(2l+1)(2l'+1)$-dimensionale, die aber nicht irreduzibel ist. Wir können seine irreduziblen Bestandteile aber leicht bestimmen. Die Spur von $(M_{\varkappa\varkappa',\lambda\lambda'}(\Re))$ ist das Produkt der Spuren von $(D^l_{\varkappa\lambda})$ und $(D^{l'}_{\varkappa'\lambda'})$, also, wenn φ der Drehwinkel ist,

$$\sum_{\varkappa=-l}^{l} e^{i\varkappa\varphi} \sum_{\varkappa'=-l'}^{l'} e^{i\varkappa'\varphi} = \sum_{j=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{\lambda=-j}^{j} e^{i\lambda\varphi}.$$

D. h. die irreduziblen Bestandteile sind je eine Darstellung $(D^j_{\varkappa\lambda})$, wo j von $|l-l'|$ bis $l+l'$ in ganzzahligen Schritten läuft. Es muß daher eine Matrix $s_{\lambda\lambda',j\nu}$ existieren, die $(M_{\varkappa\varkappa',\lambda\lambda'})$ in die Form

$$\begin{pmatrix} D^{|l-l'|} & \cdots\cdots & 0 \\ 0 & D^{|l-l'|+1} \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \cdots\cdots & D^{l+l'} \end{pmatrix}$$

bringt. Führen wir zur Charakterisierung der Drehung $\Re$ die drei Eulerschen Winkel α, β, γ ein, so können wir setzen (F, (10))

$$D^l_{\varkappa\lambda}(\alpha,\beta,\gamma) = e^{i\varkappa\alpha} d^l_{\varkappa\lambda}(\beta)\, e^{i\lambda\gamma}.$$

Für die $s_{\lambda\lambda',j\nu}$ gilt dann

$$\sum_{\lambda\lambda'} e^{i(\varkappa+\varkappa')\alpha} d^l_{\varkappa\lambda}(\beta)\, d^{l'}_{\varkappa'\lambda'}(\beta)\, e^{i(\lambda+\lambda')\gamma} s_{\lambda\lambda',j\nu} = \sum_{\nu'} s_{\varkappa\varkappa',j\nu'} e^{i\nu'\alpha} d^j_{\nu'\nu}(\beta)\, e^{i\nu\gamma}.$$

Wenn wir darin die Glieder mit gleicher Abhängigkeit von α und γ einander gleichsetzen, erhalten wir unter anderem

$$s_{\lambda\lambda',j\nu} = 0 \quad \text{für} \quad \lambda+\lambda' \neq \nu.$$

Wir bezeichnen also $s_{\lambda\lambda',j\nu}$ mit

$$s_{\lambda\lambda',j\nu} = s^j_{\nu\lambda}\,\delta_{\lambda+\lambda',\nu}, \tag{A}$$

was

$$\sum_{\lambda} D^l_{\varkappa\lambda} D^{l'}_{\nu-\varkappa,\mu-\lambda}\, s^j_{\mu\lambda}(l,l') = s^j_{\nu\varkappa}(l,l')\, D^j_{\nu\mu} \tag{I}$$

ergibt. Aus der Orthogonalität von $s_{\lambda\lambda', j\nu}$ folgt

$$\sum_{j\nu} s_{\lambda\lambda', j\nu}\, \tilde{s}_{\varkappa\varkappa', j\nu} = \delta_{\varkappa\lambda}\delta_{\varkappa'\lambda'};\quad \sum_{\lambda\lambda'} s_{\lambda\lambda', j\nu}\, \tilde{s}_{\lambda\lambda', j'\nu'} = \delta_{jj'}\delta_{\nu\nu'}.$$

Dies ergibt, zusammen mit (A), wenn man $\lambda + \lambda' = \varkappa + \varkappa' = \mu$ bzw. $\nu = \nu'$ setzt:

$$\sum_{j} s^{j}_{\mu\lambda}(l,l')\, \tilde{s}^{j}_{\mu\varkappa}(l,l') = \delta_{\varkappa\lambda};\quad \sum_{\lambda} s^{j}_{\nu\lambda}(l,l')\, \tilde{s}^{j'}_{\nu\lambda}(l,l') = \delta_{jj'}. \tag{II}$$

Wenn man dies mit (I) kombiniert, erhält man schließlich

$$D^{l}_{\varkappa\lambda}\, D^{l'}_{\nu-\varkappa,\ \mu-\lambda} = \sum_{j} s^{j}_{\nu\varkappa}(l,l')\, \tilde{s}^{j}_{\mu\lambda}(l,l')\, D^{j}_{\nu\lambda} \tag{III}$$

oder

$$D^{l}_{\varkappa\lambda}\, D^{l'}_{\varkappa'\lambda'} = \sum_{j} s^{j}_{\varkappa+\varkappa',\ \varkappa}(l,l')\, \tilde{s}^{j}_{\lambda+\lambda',\ \lambda}(l,l')\, D^{j}_{\varkappa+\varkappa',\ \lambda+\lambda'}. \tag{IIIa}$$

In (I), (II), (III) und (IIIa) sind die $s^{j}_{\varkappa\lambda}(l,l')$ reine Zahlen, die nur von ihren Indizes und Argumenten abhängen.

Wir wollen noch bemerken, daß es — da die komplexe Phase der linken Seite von (III) gleich der komplexen Phase eines jeden Gliedes der rechten Seite (nämlich $\nu\alpha + \mu\gamma$) ist — möglich ist, die $s^{j}_{\varkappa\lambda}(l,l')$ alle reell anzunehmen. Dann erhalten wir, wenn wir etwa in (IIIa) $\lambda = \lambda' = 0$ annehmen, mit $\tilde{D}^{j}_{\varkappa+\varkappa',0}$ multiplizieren und über alle Drehungen integrieren,

$$\int D^{l}_{\varkappa,0}\, D^{l'}_{\varkappa'0}\, \tilde{D}^{j'}_{\varkappa+\varkappa',0} = c\, s^{j}_{\varkappa+\varkappa',\varkappa}(l,l')\, s^{j}_{0,0}(l,l').$$

Weiter können wir $s^{j'}_{00}(l,l') = s^{j'}_{00}(l',l)$ setzen und erhalten unter anderem

$$s^{j}_{\varkappa+\varkappa',\varkappa}(l,l') = s^{j}_{\varkappa+\varkappa',\varkappa'}(l',l). \tag{IV}$$

Für den Fall $l' = 1$ wurden diese Formeln schon angegeben*. Dort findet man auch für die Koeffizienten s

$$\left.\begin{aligned}
s^{l-1}_{\varkappa-1,\varkappa}(l,1) &= -\frac{\sqrt{l+\varkappa}\,\sqrt{l+\varkappa-1}}{\sqrt{2l}\,\sqrt{2l+1}}; & s^{l-1}_{\varkappa,\varkappa}(l,1) &= \frac{\sqrt{l^2-\varkappa^2}}{\sqrt{l}\,\sqrt{2l+1}};\\
s^{l-1}_{\varkappa+1,\varkappa}(l,1) &= -\frac{\sqrt{l-\varkappa-1}\,\sqrt{l-\varkappa}}{\sqrt{2l}\,\sqrt{2l+1}}; & s^{l}_{\varkappa-1,\varkappa}(l,1) &= \frac{\sqrt{l-\varkappa+1}\,\sqrt{l+\varkappa}}{\sqrt{2l}\,\sqrt{l+1}};\\
s^{l}_{\varkappa,\varkappa}(l,1) &= \frac{\varkappa}{\sqrt{l}\,\sqrt{2l+1}}; & s^{l}_{\varkappa+1,\varkappa}(l,1) &= -\frac{\sqrt{l+\varkappa+1}\,\sqrt{l-\varkappa}}{\sqrt{2l}\,\sqrt{l+1}};\\
s^{l+1}_{\varkappa-1,\varkappa}(l,1) &= \frac{\sqrt{l-\varkappa+1}\,\sqrt{l-\varkappa+2}}{\sqrt{2l+1}\,\sqrt{2l+2}}; & s^{l+1}_{\varkappa,\varkappa}(l,1) &= \frac{\sqrt{(l+1)^2-\varkappa^2}}{\sqrt{l+1}\,\sqrt{2l+1}};\\
& & s^{l+1}_{\varkappa+1,\varkappa}(l,1) &= \frac{\sqrt{l+\varkappa+1}\,\sqrt{l+\varkappa+2}}{\sqrt{2l+2}\,\sqrt{2l+1}};
\end{aligned}\right\} \tag{V}$$

* E. Wigner, ZS. f. Phys. **45**, 601, 1927.

oft sind auch die Koeffizienten für $l' = \frac{1}{2}$ wichtig*:

$$\left.\begin{aligned} s^{l-1/2}_{\varkappa-1/2,\,\varkappa}(l,\tfrac{1}{2}) &= \frac{\sqrt{l+\varkappa+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2l+1}}; \quad s^{l-1/2}_{\varkappa+1/2,\,\varkappa}(l,\tfrac{1}{2}) = \frac{\sqrt{l-\varkappa+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2l+1}}; \\ s^{l+1/2}_{\varkappa-1/2,\,\varkappa}(l,\tfrac{1}{2}) &= -\frac{\sqrt{l-\varkappa+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2l+1}}; \quad s^{l+1/2}_{\varkappa+1/2,\,\varkappa}(l,\tfrac{1}{2}) = \frac{\sqrt{l+\varkappa+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2l+1}}. \end{aligned}\right\} \text{(VI)}$$

Sowohl bei (V) wie bei (VI) verschwinden alle übrigen s.

Göttingen und Berlin, Juni 1928.

---

* Es ist $D^{1/2}_{1/2\,\tau,\,1/2\,\sigma} = a_{\tau,\sigma}$. Siehe 1.

Fehlerberichtigung.

Im ersten Teile dieser Arbeit* kommen bedauerlicherweise mehrere Druck- und Schreibfehler vor.

S. 206 Zeile 7 von oben steht $\pm$; richtig: ± 1,

S. 206 Anmerkung * steht $\frac{hm}{4\pi e}$; richtig: $\frac{he}{4\pi mc}$.

S. 209 Zeile 8 von oben steht $Q_{\Re,\in}$; richtig: $Q_{\Re\in}$.

S. 210 Anmerkung * steht $l = 1, 2, \ldots$; richtig: $q = 1, 2, \ldots$

S. 211 Zeile 5 von oben steht $\left\{a^{(\Re)}_{s_1,\,s_1}\right\}$; richtig: $\left\{a^{(\Re)}_{s_1,t_1}\right\}$.

S. 214 „ 14 „ „ „ $f_{m-2,\,m-1}$; richtig: $f_{m-1,\,m-1}$.

S. 214 „ 6 „ unten „ $\sum$; richtig: $\sum_{u,\,v}$.

S. 215 „ 3 „ oben „ $\cos^{2(m-2)}{}^1\!/_2\,\beta$; richtig: $\cos^{2(m-1)}{}^1\!/_2\,\beta$.

S. 216 „ 8 „ oben „ $q\cos^{q-1}{}^1\!/_2\,\beta$; richtig: $\sum_{m=-\frac{1}{2}(q-1)}^{\frac{1}{2}q-1} e^{im\beta}$.

S. 216 „ 16 „ „ „ $e^{t(\cdots}$; richtig: $e^{i(\cdots}$.

S. 217 „ 8 „ unten „ $\beta = \frac{\pi}{2}$; richtig: $\beta = \frac{\pi}{4}$.

S. 217 „ 5 „ „ „ n_n; richtig: u_n.

S. 217 „ 3 „ „ „ $\sum t_\nu$; richtig: $\sum r_\nu$.

---

* ZS. f. Phys **47**, 203, 1928.

Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik.

Von **E. Wigner** und **E. E. Witmer*** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1928.)

Die Struktur der Molekelspektren wird mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode behandelt. Im ersten Teile (§ 1 bis 9) werden — nach Aufstellung der ersten Näherung für die Eigenfunktionen — die Auswahl- und Intensitätsregeln und die Aufbauregel einer Rotationsbande behandelt. Im zweiten Teile (§ 10 bis 15) wird die Aufbauregel der Elektronenterme des Moleküls gegeben, indem es durch Zusammenführen von zwei Atomen entstanden gedacht wird. Es werden so diejenigen Elektronenterme des Moleküls gleichzeitig ins Auge gefaßt, die dieselbe Bandenkonvergenzstelle haben.

§ 1. Wir wollen im folgenden die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren, wie sie sich aus der Quantenmechanik ergibt, mit Hilfe einer Methode darstellen, die schon früher zur Analyse der Atomspektren verwendet worden ist**. Diese scheint uns erstens eine einheitliche Behandlung der hier auftauchenden Fragen zu gestatten und ergibt zwangsläufig alle Regelmäßigkeiten, Auswahlverbote oder nicht ganz normale Typen von Spektren.

Von bisherigen Untersuchungen über die qualitative Struktur*** dieser Spektren sind in erster Reihe die grundlegenden Untersuchungen von F. Hund**** zu nennen, der auf halb quantenmechanischem, halb korrespondenzmäßigem Wege diese Frage zu lösen versucht hat. Besonders wichtig erscheint uns seine Idee von der adiabatischen Zusammenführung der Atome zu einem Molekül, auf die sich unser Vektorzusammensetzungsmodell gründet. Durch die Franck-Condonschen Ideen über die Be-

---

* Fellow of the National Research Council (U. S. A.) and the International Education Board.

** E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 492, 883, 1927; **43**, 624, 1927, im folgenden als *F* zitiert; J. v. Neumann und E. Wigner, ebenda **47**, 203, 1928; **49**, 73, 1928; **51**, 844, 1928, als I, II, III zitiert. — Es wird hier keine Vollständigkeit angestrebt. Der Zweck ist vielmehr, nach dem Aufschreiben der ersten Näherung für die Eigenfunktionen — woraus eigentlich alles herzuleiten ist — nur einige uns besonders wichtig erscheinende Regelmäßigkeiten anzuführen.

*** Die Arbeiten von L. Mensing, ZS. f. Phys. **36**, 814, 1926; E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926; **81**, 218, 1926; H. Rademacher und F. Reiche, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926; **41**, 453, 1927; R. de L. Kronig und I. I. Rabi, Phys. Rev. **29**, 262, 1927, beschäftigen sich in erster Reihe mit den Termen eines mehr oder weniger idealisierten Modells.

**** F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927; **43**, 788, 1927.

deutung der Bandenkonvergenzstelle* erhält der Prozeß der Zusammenführung der Atome bzw. Trennung der Molekel in Atome einen unmittelbaren physikalischen Sinn. Weiter möchten wir die Arbeit von R. de L. Kronig** erwähnen, die einige unklare Punkte in der Hundschen Theorie aufgeklärt hat. Von W. Heisenberg*** stammt die Erklärung der ausfallenden Linien und des Intensitätswechsels in Banden mit zwei gleichen Atomen. Eine Begründung erfuhren die stillschweigenden Voraussetzungen dieser Arbeiten durch M. Born und J. R. Oppenheimer****, die unmittelbar gezeigt haben, warum man die Kernbewegung in erster Näherung vernachlässigen darf; diese Arbeit gab den unmittelbaren Anlaß zu vorliegendem Aufsatz. Vor einigen Tagen schließlich erschien eine Ankündigung einer Arbeit von J. H. van Vleck und R. S. Mulliken† über die Größe der sogenannten σ-Typ Dubletts, so daß

* J. Franck, Trans. Faraday Society (1925); E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

** R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1927.

*** W. Heisenberg, ebenda **41**, 239, 1927.

**** M. Born und J. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

† J. H. van Vleck und R. S. Mulliken, Bull. Amer. Phys. Soc. June 15, 1928, S. 13.

Wir haben diese Rechnung auch ausgeführt, indem wir zuerst die richtige nullte Näherung (7) für die Eigenfunktion in die Schrödingergleichung $H\psi = E\psi$ eingeführt haben und damit die erste Näherung $E = (\psi, H\psi)$ für den Eigenwert berechneten. Diese ergab

$$E_l = E_0 + [l(l+1) - \lambda^2] \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \int \frac{\varphi_{+,\lambda} \bar{\varphi}_{+,\lambda}}{Z^2} dg,$$

(l Rotationsquantenzahl, M_1 und M_2 Massen der beiden Atome), wo E_0 nicht mehr von l abhängt und die Energie der Elektronenbewegung und Kernschwingung darstellt. Das reziproke Trägheitsmoment ist also

$$\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \int \frac{\varphi_{+,\lambda} \bar{\varphi}_{+,\lambda}}{Z^2} dg.$$

Die σ-Typ-Aufspaltung tritt bei Π-Termen in der zweiten Näherung auf. Die Aufspaltung für E_l beträgt

$$\sum_n \frac{16 |A_n|^2 l(l+1)}{E_l - E_{n,l}}, \qquad (\alpha)$$

wo der Summationsbuchstabe n alle Σ-Terme durchläuft, $E_{n,l}$ die Energie des betreffenden Σ-Zustandes mit der Rotationsquantenzahl l ist. Die Elektroneneigenfunktion, die zum n-ten Σ-Term gehört, sei φ_n. Dann ist

$$A_n = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \sum_r \int \frac{1}{Z^2} \bar{\psi}_n \left(x_r \frac{\partial \varphi}{\partial z_r} - z_r \frac{\partial \varphi}{\partial x_r} \right) dg,$$

wo x_r, y_r, z_r die in § 4 eingeführten, die relative Lage des r-ten Elektrons kennzeichnenden Koordinaten sind, deren Gesamtheit mit Z zusammen g ergibt.

wir bezüglich dieser Frage auf diese Arbeit hinweisen zu dürfen glauben.

Wir möchten schließlich nicht unerwähnt lassen, wie wertvolle Dienste uns die Arbeiten von R. S. Mulliken* geleistet haben und Herrn Prof. F. W. Loomis für viele interessante Diskussionen und Bemerkungen auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

§ 2. Einteilung dieser Arbeit. Im ersten Teile (§ 3 bis 8) werden wir die verschiedenen Typen von Termen und die zwischen ihnen gültigen Auswahl- und Intensitätsregeln diskutieren. Im zweiten Teile (§ 10 bis 12) werden wir ein Aufbauprinzip abzuleiten versuchen.

Bei der Ableitung der verschiedenen Typen werden wir uns zuerst die Kerne auf einer Geraden festgehalten denken (§ 3 für ungleiche, § 4 für gleiche Kerne). Dann müssen wir aber zwei verschiedene Fälle unterscheiden, je nachdem b) die Rotationsenergie größer (§ 7) oder a) kleiner als die Energie der Multiplettaufspaltung ist (§ 8 und 9). Dies entspricht dem Falle b) bzw. a) von Hund und Mulliken. Moleküle aus leichten Elementen (H_2, He_2 usw.) sind Beispiele für den ersten, Moleküle aus schweren Elementen (J_2, Hg_2 usw.) sind Beispiele für den zweiten Fall. Glücklicherweise ist das Übergangsgebiet sehr klein, da die Rotationsaufspaltung mit der Ordnungszahl fällt, die Multiplettabspaltung dagegen ansteigt. Ist die Rotationsaufspaltung groß, so berücksichtigen wir zuerst diese (§ 6) und führen danach die Elektronenmagnete, die die Multiplettaufspaltung bedingen, ein (§ 7). Ist dagegen letztere groß, so führen wir noch bei festgehaltenen Kernen die Elektronenmagnete ein und berücksichtigen erst dann die Rotation (§ 8).

Die Aufbauregel versuchen wir, wie gesagt, durch adiabatisches Zusammenführen der Kerne nach Hund zu gewinnen. Wir möchten aber bemerken, daß wir zu mit den seinigen nicht ganz übereinstimmenden Resultaten kommen. Bezüglich der Benennung der Terme weichen wir etwas von Mullikens Nomenklatur ab, da wir Namen wie azimutale Quantenzahl, S, P, D usw. Terme, auch bei Molekülen, nicht auf ganz andere Begriffe anwenden wollen, als man sie gewöhnlich bei Atomen

---

Die σ-Typ-Aufspaltung der Δ-Terme kommt erst in der nächsten Näherung zum Vorschein, sie sollte also im Verhältnis zur Aufspaltung bei Π-Termen klein sein.

Was die Lage der beiden entstehenden Terme anbetrifft, wurde in Tabelle 1 angenommen, daß die Summe (α) negativ ist. Dies ist nur dann sicher, wenn unter dem betrachtetem Π-Term kein Σ-Term — wenigstens desselben Multiplettsystems — mehr liegt.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481, 1202, 1926; **29**, 391, 637, 1927; **30**, 138, 785, 1927.

anwendet. Im letzten Paragraphen geben wir eine vergleichende Tabelle der beiden Nomenklaturen *.

Im folgenden denken wir uns in der Schrödingergleichung die Schwerpunktskoordinaten schon abseparierts; $x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n$ bedeuten dann die kartesischen Koordinaten der Elektronen, wofür wir auch $r_1, r_2, \ldots, r_n$ schreiben, X, Y, Z bedeuten die Koordinaten des einen Kerns, die des anderen Kerns sind dann $-\frac{M_1}{M_2} X$, $-\frac{M_1}{M_2} Y$, $-\frac{M_1}{M_2} Z$, wenn M_1 und M_2 die Massen der beiden Kerne sind und wir den Schwerpunkt in den Ursprungspunkt unseres Koordinatensystems legen.

Das Vertauschen der beiden Kerne bei Molekülen mit gleichen Kernen bedeutet das Ersetzen von X, Y, Z durch $-X, -Y, -Z$.

§ 3. Betrachten wir ein Molekül mit zwei ungleichen Kernen. Wir sehen zunächst von der Rotation des ganzen Molekül ab und denken uns die Kerne auf der Z-Achse fixiert, also $X = Y = 0$ angenommen. Das Problem hat dann die Z-Achse als Symmetrieachse, jede durch Z gehende Ebene als Symmetrieebene. Wenn wir also auch von den Entartungen, die durch die Gleichheit der Elektronen bedingt sind, für den Augenblick absehen, ist die Symmetriegruppe eine zweidimensionale Drehspiegelungsgruppe. Sie hat (siehe F) zwei irreduzible Darstellungen vom Grade 1, bei beiden entspricht einer reinen Drehung einfach die Matrix (1), d. h. die Eigenfunktion ist achsensymmetrisch. Bei der einen entspricht auch einer Spiegelung diese Matrix, bei der anderen die Matrix (-1). Alle anderen Darstellungen sind vom Grade 2. In ihnen entspricht einer Drehung um den Winkel γ die Matrix

$$\begin{pmatrix} e^{i\lambda\gamma} & 0 \\ 0 & e^{-i\lambda\gamma} \end{pmatrix} \tag{1}$$

einer Spiegelung in der YZ-Ebene die Matrix

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{1 a}$$

so daß jeder positiven ganzen Zahl λ eine Darstellung entspricht: λ ist der Drehimpuls der Elektronen um die Kernverbindungslinie, soweit er von ihrer Schwerpunktsbewegung herrührt. Bei Termen, die zu einem der beiden ersten Darstellungen gehören, sagen wir, daß $\lambda = 0$ ist, und

* Wie uns Herr F. Hund freundlichst mitteilt, schlägt er in einer demnächst erscheinenden Arbeit fast genau dieselbe Bezeichnungsweise vor, die wir hier verwenden.

den zweiten der beiden Darstellungen unterscheiden wir noch durch einen Strich an der 0'. Die verschiedenen Arten von Elektronentermen sind also benannt mit

$$\lambda = 0,\ 0',\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ \ldots \tag{2}$$

Zieht man noch die Gleichheit der Elektronen in Betracht, so hat jeder Term noch eine Darstellungseigenschaft der symmetrischen Gruppe gegenüber, diese Darstellung bezeichnen wir mit z.

§ 4. Bei einem Molekül mit zwei gleichen Kernen kommt zur betrachteten Symmetriegruppe noch die Spiegelung in der XY-Ebene hinzu, die ganze Gruppe ist das direkte Produkt dieser Spiegelung mit der vorhin (§ 3) betrachteten Gruppe. Da in den beiden Darstellungen der einfachen Spiegelungsgruppe einer Spiegelung die Matrizen $(+1)$ und (-1) (beide Darstellungen sind vom Grade 1) entsprechen, entstehen aus jeder der vorhin beschriebenen Darstellungen zwei Darstellungen unserer vergrößerten Gruppe. Wir erhalten sie, wenn wir denjenigen Operationen, die keine Spiegelung in der XY-Ebene enthalten, dieselbe Matrix wie in § 3 zuordnen, denjenigen, die eine solche Spiegelung enthalten, entweder auch diese Matrix oder die mit -1 multiplizierte Matrix zuordnen. Im ersten Falle erhalten wir die Darstellungen, die wir mit

$$0_+,\ 0'_+,\ 1_+,\ 2_+,\ \ldots \tag{2a}$$

bezeichnen*, die des zweiten Falles bezeichnen wir mit

$$0_-,\ 0'_-,\ 1_-,\ 2_-,\ \ldots \tag{2a'}$$

§ 5. Wenn λ nicht 0 (besser gesagt nicht 0 oder 0' bzw. 0_+, $0'_+$, 0_- oder $0'_-$) ist**, können wir die beiden Eigenfunktionen, die zum selben Elektronenterm gehören, mit

$$\varphi_{+,\lambda}(Z,\ \mathfrak{r}_1,\ \ldots,\ \mathfrak{r}_n) \quad \text{und} \quad \varphi_{-,\lambda}(Z,\ \mathfrak{r}_1,\ \ldots,\ \mathfrak{r}_n) \tag{3}$$

bezeichnen. Ist λ aber 0 bzw. 0', so haben wir nur je eine Eigenfunktion

$$\varphi_0(Z,\ \mathfrak{r}_1,\ \ldots,\ \mathfrak{r}_n) \quad \text{bzw.} \quad \varphi_{0'}(Z,\ \mathfrak{r}_1,\ \ldots,\ \mathfrak{r}_n). \tag{3a}$$

Wir können in (3) und (3a) neue Koordinaten einführen, nämlich erstens die gegenseitige Konfiguration der Elektronen und Kerne, wofür wir den Buchstaben g setzen und zur Bestimmung der Lage dieser Konfiguration im Raume etwa den Winkel γ, den die $\mathfrak{r}_1 Z$-Ebene mit der YZ-Ebene

---

* Diese entsprechen den „in den Kernen symmetrischen" Eigenfunktionen von Hund, die 0_-, $0'_-$, 1_- usw. den „in den Kernen antisymmetrischen".

** Wenn wir von λ sprechen, oder wenn wir λ als Index von Eigenfunktionen benutzen, verstehen wir unter λ immer das ganze Symbol von (2) bzw. (2a), (2a'). Wenn dagegen λ in einer Formel als Zahl vorkommt, bedeutet es nur den Zahlenwert von λ, den man also erhält, wenn man das Komma und die $+$ und $-$ wegläßt.

einschließt. Wenn wir also $\varphi_{\pm,\lambda}(Z, \mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n) = \varphi_{\pm,\lambda}(\gamma, g)$ setzen und den Zustand um den Winkel γ' um die Z-Achse verdrehen *, erhalten wir

$$P_{\mathfrak{R}}\,\varphi_{\pm,\lambda}(\gamma+\gamma', g) = e^{\pm i\lambda\gamma'}\,\varphi_{+,\lambda}(\gamma+\gamma', g) = \varphi_{\pm}(\gamma, g). \tag{4}$$

Wenn wir $\gamma = 0$ und für γ' wieder γ setzen, ergibt dies

$$\varphi_{\pm,\lambda}(\gamma, g) = e^{\mp i\lambda\gamma}\,\varphi_{\pm,\lambda}(g). \tag{4a}$$

Die Eigenfunktion des in der YZ-Ebene gespiegelten Zustandes sei $\bar{\varphi}$, dann ist wegen (1a)

$$\bar{\varphi}_{+,\lambda} = \varphi_{-,\lambda} \quad \text{und} \quad \bar{\varphi}_{-,\lambda} = \varphi_{+,\lambda}, \tag{5}$$

wenn $\lambda > 0$. Sonst ist

$$\bar{\varphi}_0 = \varphi_0 \quad \text{und} \quad \bar{\varphi}_{0'} = -\varphi_{0'}. \tag{5a}$$

§ 6. Wir nehmen nun an, wir hätten den Fall b) vor uns, d. h. Rotationsenergie groß gegen Wechselwirkungsenergie der Elektronenmagnete. Dann müssen wir jetzt die Rotation des Moleküls berücksichtigen und die Kerne nicht mehr an der Z-Achse festhalten, sondern ihr Azimut α und Polabstand β in die Wellenfunktion einführen. Gleichzeitig erhöht sich die Symmetrie unseres Problems, indem wir nunmehr eine dreidimensionale Drehspiegelungsenergie haben. Diese Tatsache reicht hin (wie wir sehen werden), um die Abhängigkeit von α und β zu bestimmen. Wir haben nämlich, wenn $\mathfrak{R}$ die Drehung mit den Eulerschen Winkeln α, β, γ ist **,

$$P_{\mathfrak{R}}\,\psi_\nu^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g) = \psi_\nu^{l\lambda}(0, 0, 0, g) = \sum_\mu D^l_{\mu,\nu}(\alpha, \beta, \gamma)\cdot\psi_\mu^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g). \tag{6}$$

woraus

$$\psi_\mu^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g) = \sum_\nu \bar{D}^l_{\mu,\nu}(\alpha, \beta, \gamma)\,\psi_\nu^{l\lambda}(0, 0, 0, g) \tag{6a}$$

folgt. Für $\alpha = \beta = 0$ wollen wir aber wegen (3) und (4a)

$$\psi_\mu^{l\lambda}(0, 0, \gamma, g) = e^{-i\lambda\gamma}\,\varphi_{+,\lambda}(g) + c\,e^{i\lambda\gamma}\varphi_{-,\lambda}(g)$$

mit vorläufig beliebigem c haben. Es folgt hieraus

$$\psi_\mu^{l\lambda}(\alpha, \beta, \gamma, g) = \bar{D}^l_{\mu,\lambda}(\alpha, \beta, \gamma)\,\varphi_{+,\lambda}(g) + c\,\bar{D}^l_{\mu,-\lambda}(\alpha, \beta, \gamma)\,\varphi_{-,\lambda}(g) \tag{6b}$$

für die Eigenfunktion mit der magnetischen Quantenzahl μ, der azimutalen l (Rotationsquantenzahl) und dem Elektronendrehimpuls λ. Ist

---

* D. h. $P_{\mathfrak{R}}\,\varphi(Z, \mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$ bilden, mit $\mathfrak{R}$ = Drehung um die Z-Achse um den Winkel γ' (siehe I und II).

** Wir erinnern uns aus F, daß bei dreidimensionaler Symmetrie jeder Term eine azimutale Quantenzahl hat und führen hierfür den Buchstaben l ein. Dieser Term hat $2l+1$ Eigenfunktionen, zu ihrer Unterscheidung führen wir ν ein: ν läuft von $-l$ bis $+l$.

$\lambda = 0$, so ist das zweite Glied auf der rechten Seite von (6 b) wegzulassen. α, β, γ, g stehen für $X, Y, Z, x_1 \ldots z_n$: es sind α, β, γ die Eulerschen Winkel, durch die $X, Y, Z, x_1, \ldots, z_n$ so verdreht wird, daß $Y' = X' = x_1' = 0$ wird, g ist die gegenseitige Konfiguration der Teilchen.

Zur Bestimmung der Konstante c müssen wir die Spiegelungssymmetrie unseres Problems heranzuziehen. Unter der Spiegelung im Ursprungspunkt verstehen wir das Ersetzen von $X, Y, Z, x_1, \ldots, z_n$ durch $-X, -Y, -Z, -x_1, \ldots, -z_n$. Wir können dies erreichen, wenn wir in (6 b) für $\varphi_{+,\lambda}$ und $\varphi_{-,\lambda}$ wegen (5) $\varphi_{-,\lambda}$ und $\varphi_{+,\lambda}$, für α, β, γ aber $\pi + \alpha$, $\pi - \beta$, $\pi - \gamma$ setzen. Führen wir dies in (6 b) aus, so erhalten wir *

$$\begin{aligned}\bar{\psi}_\mu^{l\lambda}(\alpha,\beta,\gamma,g) &= e^{-i\mu(\pi+\alpha)} d^l_{\mu,\lambda}(\pi-\beta)\, e^{-i\lambda(\pi-\gamma)}\, \varphi_{-,\lambda}(g) \\ &\quad + c e^{-i\mu(\pi+\alpha)} d^l_{\mu,-\lambda}(\pi-\beta)\, e^{i\lambda(\pi-\gamma)}\, \varphi_{+,\lambda}(g) \\ &= (-1)^{l+\lambda}\left[e^{-i\mu\alpha} d^l_{\mu,-\lambda}(\beta)\, e^{i\lambda\gamma}\, \varphi_{-,\lambda}(g) + c e^{-i\mu\alpha} d^l_{\mu,\lambda}(\beta)\, e^{-i\lambda\gamma}\, \varphi_{+,\lambda}(g)\right],\end{aligned}$$

das letztere wegen

$$d^l_{\mu\lambda}(\pi-\beta) = (-1)^{l+\mu} d^l_{\mu,-\lambda}(\beta).$$

Da bei positiven Termen $\bar{\psi}_\mu^{l\lambda+} = \psi_\mu^{l\lambda+}$, bei negativen $\bar{\psi}_\mu^{l\lambda-} = -\psi_\mu^{l\lambda-}$ sein muß, sind die beiden richtigen Linearkombinationen von (6 a) ** (abgesehen vom Normierungsfaktor)

$$\left.\begin{aligned}\psi_\mu^{l\lambda+} &= \tilde{D}^l_{\mu,\lambda}(\alpha,\beta,\gamma)\,\varphi_{+,\lambda}(g) + (-1)^{l+\lambda}\tilde{D}^l_{\mu,-\lambda}(\alpha,\beta,\gamma)\,\varphi_{-,\lambda}(g), \\ \psi_\mu^{l\lambda-} &= \tilde{D}^l_{\mu,\lambda}(\alpha,\beta,\gamma)\,\varphi_{+,\lambda}(g) - (-1)^{l+\lambda}\tilde{D}^l_{\mu,-\lambda}(\alpha,\beta,\gamma)\,\varphi_{-,\lambda}(g).\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Wenn $\lambda = 0$ oder $0'$ ist, fällt das zweite Glied in der Klammer weg, und wir erhalten bei $\lambda = 0$ für gerade l nur positive, für ungerade l nur negative Terme, für $\lambda = 0'$ umgekehrt für gerade l negative, für ungerade l positive Terme.

Haben wir es mit einem Molekül aus zwei gleichen Atomen zu tun, so müssen wir noch bestimmen, ob die Eigenfunktionen (7) in bezug auf Vertauschung der Kerne symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Zu diesem Zwecke müssen wir X, Y, Z durch $-X, -Y, -Z$ ersetzen, was wir so tun können, daß wir zuerst φ in der Ebene senkrecht zur

---

* Hier bedeutet also das Überstreichen die Spiegelung im Ursprung. Dies ist eine etwas andere Transformation, als sie R. de L. Kronig (l. c.) benutzt hat. Sie hat den Vorteil, daß sie offenbar in die Symmetriegruppe des Moleküls gehört, während R. de L. Kronigs Transformation nur bei kleiner Rotation möglich ist (wir vermeiden auch seine Mittelung über α).

** Vgl. die Formel von R. de L. Kronig, l. c.

Kernverbindungslinie spiegeln, bei Termen (2a) ändert dies nichts, bei (2a') gibt dies einen Faktor -1. Dann ersetzen wir γ durch $\pi + \gamma$, was einen Faktor $(-1)^2$ ergibt. Diese Operationen lassen X, Y, Z ungeändert, ersetzen aber x_i, y_i, z_i durch $-x_i$, $-y_i$, $-z_i$. Wir müssen also noch das Ganze im Ursprungspunkt spiegeln, was bei positiven Termen den Faktor 1, bei negativen den Faktor -1 gibt. Die Eigenfunktion ist also symmetrisch in den Kernen, wenn sie z. B. der Spiegelung im Ursprungspunkt gegenüber positiv ist, wir einen λ_+-Term haben

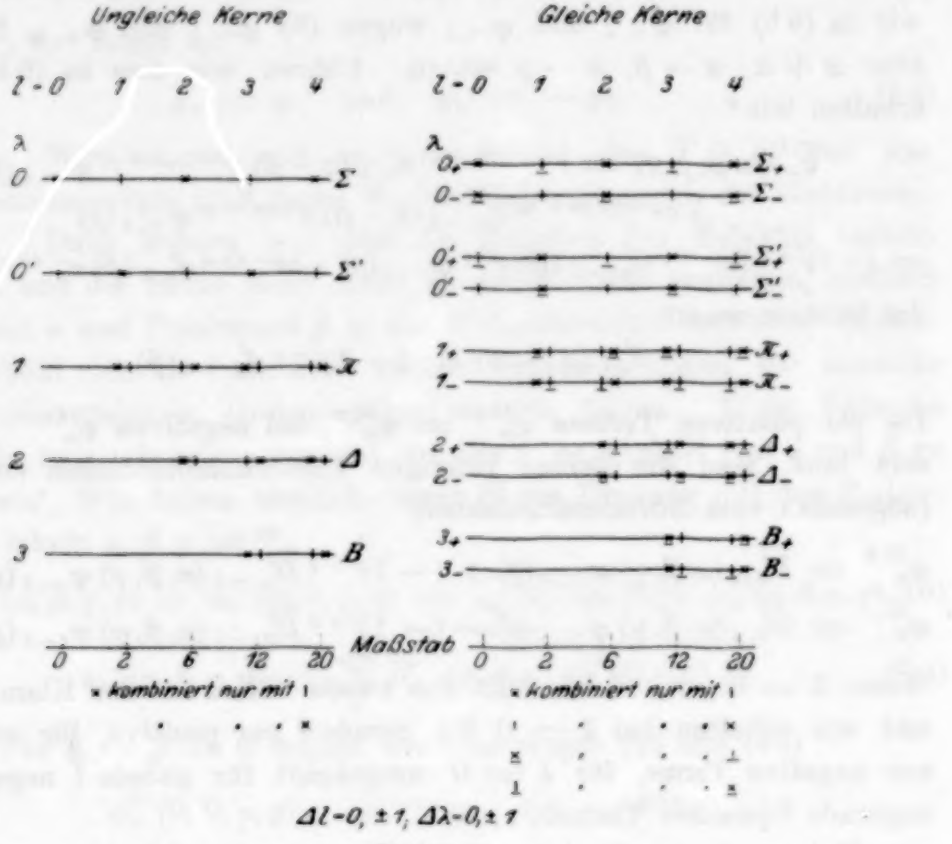


Fig. 1.

und λ gerade ist. Fehlt eine gerade Anzahl dieser Voraussetzungen, dann haben wir eine symmetrische, wenn eine ungerade Anzahl nicht zutrifft, eine antisymmetrische Eigenfunktion. Obwohl wir noch die Spinkoordinaten der Elektronen einführen müßten, wollen wir die gewonnenen Ergebnisse in der Fig. 1 zusammenstellen*. Jeder horizontale Strich repräsentiert einen Typ von Elektronenschwingungstermen, links davon die Darstellungseigenschaft des Elektronenterms § 3 und 4,

* Die Figur gilt natürlich genau für Singuletts.

l bedeutet die Rotationsquantenzahl, positive Terme sind durch $\times$, negative durch | angegeben *. In den Kernen symmetrische sind nicht weiter bezeichnet, in den Kernen antisymmetrische durch einen kleinen Strich unter dem $\underline{\times}$ oder $\underline{|}$. Die Auswahlregeln, die auch bei Hinzunahme der magnetischen Momente der Elektronen streng gelten, sind: positive Terme kombinieren nur mit negativen, negative mit positiven. In den Kernen symmetrische bzw. antisymmetrische Terme kombinieren nur unter sich. Die Regel $\Delta l = \pm 1$ oder 0 gilt nur bei kleiner Multiplettaufspaltung, was wir allerdings im Falle b) voraussetzen können. Die Regel $\Delta \lambda = \pm 1, 0$ gilt nur, solange auch die Rotationsaufspaltung klein ist, praktisch ist sie gut erfüllt **. Der horizontale Maßstab ist in der Tabelle natürlich verzerrt und entspricht nicht dem energetischen, dieser ist vielmehr $l(l+1)$ und ist unten aufgetragen.

Wir schreiben noch die Bandentypen auf, wie sie sich aus dem Vorangehenden (7) ohne weiteres ergeben und auch aus der Tabelle (abgesehen vom Verbot $0 \leftrightarrow 0'$) abgelesen werden können.

Ungleiche Kerne.

$0 \leftrightarrow 0$	P und R	Zweig
$0 \leftrightarrow 0'$	Nichts	„
$0' \leftrightarrow 0'$	P und R	„
$0, 0' \leftrightarrow 1$	P, Q und R	„
$\lambda \leftrightarrow \lambda$	$P, P,\ Q, Q,\ R, R,$	„
$\lambda \leftrightarrow \lambda + 1$	$P, P,\ Q, Q,\ R, R,$	„

Gleiche Kerne.

$0_+ \leftrightarrow 0_+$	$0_- \leftrightarrow 0_-$	Nichts (Ausfall der reinen Rotationsschwingungsbanden)	
$0'_+ \leftrightarrow 0'_+$	$0'_- \leftrightarrow 0'_-$		
$0_+ \leftrightarrow 0_-$	$0'_+ \leftrightarrow 0'_-$	P und R Zweig	
$0_+ \leftrightarrow 0'_-$	$0_- \leftrightarrow 0'_-$	Nichts	
$0_+ \leftrightarrow 0'_-$	$0_- \leftrightarrow 0'_+$	„	
$0_+, 0'_+ \leftrightarrow 1_+$	$0_-, 0'_- \leftrightarrow 1_-$	P, Q, R Zweig	
$0_-, 0'_- \leftrightarrow 1_+$	$0_-, 0'_- \leftrightarrow 1_-$	Nichts	
$\lambda_+ \leftrightarrow \lambda_+$	$\lambda_- \leftrightarrow \lambda_-$	„	
$\lambda_+ \leftrightarrow \lambda_-$	$\lambda_- \leftrightarrow \lambda_+$	$P, P,\ Q, Q,\ R, R,$	Zweig
$\lambda_+ \leftrightarrow (\lambda+1)_-$	$\lambda_- \leftrightarrow (\lambda+1)_+$	Nichts	„
$\lambda_+ \leftrightarrow (\lambda+1)_+$	$\lambda_- \leftrightarrow (\lambda+1)_-$	$P, P,\ Q, Q,\ R, R,$	„

* Unter positiven bzw. negativen Termen verstehen wir also — ebenso wie bei Atomen — solche, deren Eigenfunktionen sich bei der Spiegelung im Ursprungspunkt mit $+1$ bzw. -1 multiplizieren. Bei Atomen wird der Spiegelungscharakter (siehe II) durch die Summe der Azimutalquantenzahlen $l_1 + \cdots + l_n$ der einzelnen Elektronen bestimmt. Ist diese gerade, so haben wir es mit einem positiven, ist sie ungerade, mit einem negativen Term zu tun.

** Die Auswahlregeln leitet man aus (7) leicht ab.

Es tritt also bei gleichen Kernen die zusätzliche Regel auf, daß λ_+-Terme mit λ_+-Termen mit $\Delta\lambda = \pm 1$ und λ_--Terme mit λ_+-Termen mit $\Delta\lambda = 0$ kombinieren. Der Wortlaut dieser Regel stimmt mit dem Wortlaut der Laporteschen Regel überein*, wenn wir l für λ sagen, so daß es naheliegend ist, alle Auswahlregeln, die hier auftreten und für die Molekelspektren charakteristisch sind, folgendermaßen zusammenfassen: λ ändert sich bei einem Übergang um ± 1 oder 0, bei gleichen Kernen ist bei $\Delta\lambda = \pm 1$ nur der Übergang von λ_+ zu $(\lambda \pm 1)_+$ oder λ_- zu $(\lambda \pm 1)_-$, bei $\Delta\lambda = 0$ von λ_+ zu λ_- möglich; $0 \leftrightarrow 0$ und $0' \leftrightarrow 0'$ gibt P- und R-Zweig, $0 \leftrightarrow 0'$ ist verboten, $0 \leftrightarrow 1$ oder $0' \leftrightarrow 1$ gibt einen P-, einen Q- und einen R-Zweig; $\lambda \leftrightarrow \lambda$ oder $\lambda \leftrightarrow \lambda + 1$ gibt zwei P-, zwei Q- und zwei R-Zweige.

Außer diesen gilt noch die Regel $\Delta l = \pm 1, 0$, solange die Multiplettaufspaltung klein ist (also praktisch immer), und die Regeln: $\times$ kombiniert nur mit | bzw. | nur mit $\times$, vollkommen streng.

Wenn der Kern keinen Drehimpuls hat, so fallen im Molekül mit zwei gleichen Atomen entweder die Linien $\times$ und | oder die Linien $\underline{\times}$ und $\perp$ gänzlich fort. Im ersten Falle haben die Kerne Fermische, im zweiten Falle Bose-Einsteinsche Statistik. Ist der Drehimpuls des Kerns $\frac{nh}{4\pi}$, so ist das Verhältnis der Intensität der Übergänge zwischen den in den Kernen symmetrischen Termen (zwischen $\times$ und |) zu der Intensität der Übergänge zwischen den in den Kernen symmetrischen Termen ($\underline{\times}$ und $\perp$) gleich $\frac{n+2}{n}$ bzw. $\frac{n}{n+2}$, je nachdem die Kerne Bose-Einsteinsche oder Fermische Statistik haben**.

§ 7. Wir wollen noch die magnetischen Momente der Elektronen berücksichtigen. Die jetzt darzustellenden Verhältnisse des Falles b) sind bei allen Termen der leichten Elemente (etwa bis A) und bei allen $\sum$-Termen realisiert**. Wir können nach II sofort sagen, daß, wenn die Partitio des Terms (3) bzw. (3a) aus z-Zweiern und $n - 2z = 2r$ Einsern besteht (n Anzahl der Elektronen im Molekül), dann aus einem Term mit $l \leqq \frac{1}{2}n - z = r$ die Terme mit den $2l + 1$ inneren Quantenzahlen $j = r - l,\ r - l + 1,\ \ldots,\ r + l$, aus einem Term mit

* Trotzdem hat dies nichts mit der eigentlichen Laporteschen Regel zu tun, da diese das Verbot von $\times \leftrightarrow \times$ und $| \leftrightarrow |$ bedeutet und bei ganz beliebiger Wechselwirkung streng, während diese Regel nur bei kleiner Rotationsaufspaltung gilt. Eine ähnliche Regel hat F. Hund l. c. angegeben.

** F. Hund, l. c.

$l \geqq \frac{1}{2} n - z = r$ die $2r+1$-Terme mit den inneren Quantenzahlen $j = l-r, l-r+1, \ldots, l+r$ entstehen. Auch die Eigenfunktionen können wir nach (9) von III leicht hinschreiben, indem wir

$$\Psi^j_m(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n; \tau_1, \ldots, \tau_n) = \sum_{\varepsilon k} s^j_{mk}(r,l)\, {}^zC_{k\varepsilon;\tau_1,\ldots,\tau_n}\, \psi^l_{m-k,\varepsilon}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_n)$$

für (7) einsetzen, erhalten wir:

$$\Psi^{jl\lambda\pm}_m(\alpha, \beta, \gamma, g; \tau_1, \ldots, \tau_n)$$
$$= \sum_{k,\varepsilon} s^j_{mk}(l,r)\,[\widetilde{D}^l_{k\lambda}(\alpha,\beta,\gamma)\,\varphi^\varepsilon_{+,\lambda}(g) \pm (-1)^{l+\lambda}\widetilde{D}^l_{k,-\lambda}(\alpha,\beta,\gamma)\cdot\varphi^\varepsilon_{-,\lambda}(g)]$$
$$C^z_{m-k,\varepsilon;\tau_1,\ldots,\tau_n}. \qquad (8)$$

Zur Unterscheidung der $\binom{n}{z} - \binom{n}{z-1}$ zur Partitio z gehörenden Eigenfunktionen φ haben wir den Index ε eingeführt*. Ist $\lambda = 0$, so fällt der zweite Summand in der eckigen Klammer weg.

Das Termschema wird hierdurch schon reichlich kompliziert, man muß sich z. B. bei einem Triplettsystem vorstellen, daß alle Terme der Fig 1 (abgesehen von denen mit $l = 0$) dreifach werden. Bezüglich der Intensitäten müssen wir uns vor Augen halten, daß wir es hier — ganz genau so, wie in III — mit einem spinfreien Term mit der Azimutalquantenzahl l und der Partitio z zu tun haben, alle in III abgeleiteten Regeln bleiben bestehen. Da wir indessen also z. B. bei einem Triplettsystem schon aus einer Linie sechs bzw. sieben Linien erhalten, die alle sehr nahe zueinander sind, wird die Multiplettfeinstruktur dieser Banden schwer analysierbar sein**. Theoretisch kann man sie leicht ableiten, wenn man sich nur das Gesagte vor Augen hält, daß wir nämlich einfache Multipletts aus jedem der in Fig. 1 angegebenen Terme erhalten. In dieser Weise ergeben sich auch die Intensitätsformeln.

Im Sinne von III ist nämlich die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aus einem oberen Zustand (mit bestimmtem m, j und l) in alle unteren Zustände mit vorgegebenem l' (sämtliche m' und j') gleich der Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten, die man berechnet, wenn man die Elektronenmagnete nicht einführt und die von einem m und l ausgehenden Übergänge in ein l', aber ebenfalls alle m', betrachtet.

---

* Bezüglich der Bezeichnung vgl. III.

** Glücklicherweise sind immer nur die Linien mit $\Delta l = \Delta j$ intensiv, wie man sich mit Hilfe der Intensitätsregeln bei normalen Kopplungsverhältnissen (mit denen wir es hier eigentlich zu tun haben) (Summenregeln) leicht überlegt. Eine Auswahlregel, die die Linien $\Delta l \neq \Delta j$ verbieten würde, wie sie vielfach angenommen wurde, scheint jedoch nicht zu existieren (siehe das Folgende).

Um alle Intensitätsverhältnisse zu beherrschen, müssen wir also nur diejenigen von Übergängen mit verschiedenen l und μ in verschiedene l' und μ' berechnen. Dies leisten uns im wesentlichen die Hönl-Londonschen* Formeln, die man mit Hilfe von (7) und einiger weiterer Formeln** leicht ableitet.

Hiermit haben wir den Fall b) erledigt und gehen zu a) über.

§ 8. Ist die Multiplettaufspaltung groß der Rotationsaufspaltung gegenüber, so müssen wir zuerst die magnetischen Momente der Elektronen berücksichtigen und erst dann die Rotationsfreiheitsgrade der Kerne.

Wir gehen also von (5) bzw. (5a) aus und führen die Spinkoordinaten $s_1, \ldots, s_n$ ein. Aus einem Term mit der Partition z entstehen $n - 2z + 1 = 2r + 1$ neue antisymmetrische Terme*** mit den Drehimpulsen um die Kernverbindungslinie $\iota = \pm(\lambda - r), \pm(\lambda - r + 1), \ldots, \pm(\lambda + r)$. Den Spinimpuls um die Kernverbindungslinie bezeichnen wir mit η, er kann also die Werte $-r, -r+1, \ldots, r$ annehmen, der gesamte Drehimpuls ist $\iota = \pm(\eta + \lambda)$. Wir haben für die Eigenfunktion****

$$\Phi_{\pm,\lambda,\eta}(\gamma, g, s_1, \ldots, s_n) = \sum_{\iota} C^{z}_{\pm\eta,\,\iota;\,s_1,\ldots,s_n}\, e^{\mp i\lambda\gamma}\, \varphi^{z}_{\pm,\lambda}(g). \qquad (9)$$

Die Größe η durchläuft dabei alle Zahlen von $-r$ bis $+r$. Zu einem Elektronenterm gehören die in (9) mit $\pm$ unterschiedenen beiden Eigenfunktionen, Eigenfunktionen mit verschiedenen η gehören zu verschiedenen Elektronentermen. Wenn wir jetzt wieder die Rotation des Moleküls berücksichtigen, müssen wir zwei neue Koordinaten α und β einführen, die Azimut und Polabstand der Kerne bestimmen. Die Symmetriegruppe des Eigenwertproblems erhöht sich indessen zu einer dreidimensionalen Drehspiegelungsgruppe, was wiederum genügen wird, um die Abhängigkeit von α und β zu bestimmen. Es gilt nämlich, wenn j die innere und m die magnetische Quantenzahl ist und $\mathfrak{R}$ die Drehung mit den drei Eulerschen Winkeln α, β, γ:

$$\left.\begin{aligned} &O_{\mathfrak{R}}\, \Psi^{j\eta\lambda\pm}_{r}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \ldots, s_n) \\ &= \sum_{m} D^{j}_{m,r}(\alpha, \beta, \gamma)\, \Psi^{j\eta\lambda\pm}_{m}(\alpha, \beta, \gamma, g; s_1, \ldots, s_n) \\ &= \sum_{t_1,\ldots,t_n} a_{s_1,\ldots,s_n;\,t_1,\ldots,t_n}(\alpha, \beta, \gamma)\, \Psi^{j\eta\lambda\pm}_{r}(0, 0, 0, g; t_1, \ldots, t_n), \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

* ZS. f. Phys. **33**, 803, 1925.
** Ebenda **45**, 601, 1927.
*** Die Bezeichnungen sind wie in II und III.
**** Siehe III.

woraus

$$\Psi_m^{j\eta\lambda\pm}(\alpha,\beta,\gamma,g;s_1,\ldots,s_n)=\sum_{\nu,t_1,\ldots,t_n}\widetilde{D}^j_{m\nu}(\alpha,\beta,\gamma)$$
$$\cdot a_{s_1,\ldots,s_n;t_1,\ldots,t_n}(\alpha,\beta,\gamma)\,\Psi_\nu^{j\eta\lambda\pm}(0,0,0,g;t_1,\ldots,t_n) \qquad (10a)$$

folgt. Setzen wir hierin $\alpha=\beta=0$, so muß die Abhängigkeit von $\gamma, g, s_1, \ldots, s_n$ durch (9) gegeben sein. Wir erhalten also *

$$\Psi_m^{j\eta\lambda}(\alpha,\beta,\gamma,g;s_1,\ldots,s_n)$$
$$=\sum_{\varepsilon,t_1,\ldots,t_n}\widetilde{D}^j_{m,\lambda+\eta}(\alpha,\beta,\gamma)\,a_{s_1,\ldots,s_n;t_1,\ldots,t_n}(\alpha,\beta,\gamma)\cdot C^z_{\eta,\varepsilon;t_1,\ldots,t_n}\varphi^\varepsilon_{+,\lambda}(g)$$
$$+c\,\widetilde{D}^j_{m,-\lambda-\eta}(\alpha,\beta,\gamma)\,a_{s_1,\ldots,s_n;t_1,\ldots,t_n}(\alpha,\beta,\gamma)\,C^z_{-\eta,\varepsilon;t_1,\ldots,t_n}\varphi^\varepsilon_{-,\lambda}(g), \qquad (10b)$$

was mit Hilfe der Formel (5) von III

$$\Psi_m^{j\eta\lambda}(\alpha,\beta,\gamma,g;s_1,\ldots,s_n)$$
$$=\sum_{\varepsilon\mu}\Big\{\widetilde{D}^j_{m,\lambda+\eta}(\alpha,\beta,\gamma)\,D^{1/2\,n-z}_{\mu,\eta}(\alpha,\beta,\gamma)\,C^z_{\mu,\varepsilon;s_1,\ldots,s_n}\varphi^\varepsilon_{+,\lambda}(g)$$
$$+c\,\widetilde{D}^j_{m,-\lambda,-\eta}(\alpha,\beta,\gamma)\,D^{1/2\,n-z}_{\mu,-\eta}(\alpha,\beta,\gamma)\,C^z_{\mu,\varepsilon;s_1,\ldots,s_n}\varphi^\varepsilon_{-,\lambda}(g)\Big\} \qquad (10c)$$

ergibt. Hierin müssen wir noch c bestimmen, was ebenso wie in § 5 mit Hilfe der Spiegelungssymmetrie unseres Problems geschieht. Wenn wir nämlich in Ψ die Koordinaten $X, Y, Z, x_1, \ldots, z_n$ durch $-X, -Y, -Z, -x_1, \ldots, -z_n$ ersetzen, müssen wir, je nachdem der Term positiv oder negativ ist, $+\Psi$ oder $-\Psi$ erhalten. Anstatt das Vorzeichen der Koordinaten zu ändern, können wir auch $\varphi^\varepsilon_{+,\lambda}$ und $\varphi^\varepsilon_{-,\lambda}$ durch $\varphi^\varepsilon_{-,\lambda}$ und $\varphi^\varepsilon_{+,\lambda}$, außerdem α, β, γ durch $\pi+\alpha, \pi-\beta, \pi-\gamma$ ersetzen. Wir erhalten (abgesehen vom Normierungsfaktor) **

$$\Psi_m^{j\eta\lambda\pm}(\alpha,\beta,\gamma,g;s_1,\ldots,s_n)$$
$$=\sum_{\varepsilon\mu}\Big\{\widetilde{D}^j_{m,\lambda+\eta}\,D^r_{\mu,\eta}\,C^z_{\mu,\varepsilon;s_1,\ldots,s_n}\varphi^\varepsilon_{+,\lambda}(g)$$
$$\pm(-1)^{j+r+\lambda}\widetilde{D}^j_{m,-\lambda-\varepsilon}\,D^r_{\mu,-\eta}\,C^z_{\mu,\varepsilon;s_1,\ldots,s_n}\varphi^\varepsilon_{-,\lambda}(g). \qquad (11)$$

Diese Formel gilt auch für $\iota=\eta+\lambda=0$ oder $\eta=0$. Für $\lambda=0$ gilt sie hingegen nicht, was aber für uns nichts ausmacht, da wir es bei $\lambda=0$ immer mit dem Falle b) zu tun haben.

§ 9. Bevor wir zur Aufbauregel übergehen, wollen wir die Auswahlregeln der Übergänge zwischen Termen vom Falle a) berechnen.

---

* $C^z_{\varepsilon,\eta;t_1,\ldots,t_n}$ ist nur für $t_1+\cdots+t_n=\eta$ von 0 verschieden.

** $\frac{1}{2}\,n-z=r$.

Wir haben das Integral

$$\int \psi_m^{j\eta\lambda +} \tilde{\psi}_m^{j'\eta'\lambda' -} X^3 \tag{12}$$

auszuwerten, wenn wir mit X^3 das Moment

$$(X^3 = z_1 + \cdots + z_n + Z \text{. Kernladungszahl})$$

bezeichnen. Für X^3 können wir auch $\sum_\nu D^1_{0\nu}(\alpha, \beta, \gamma) X^\nu_g$ setzen, wenn wir unter X^ν_g die Momente im Koordinatensystem verstehen, der auch zur Beschreibung von g dient. (Seine Z-Achse läuft durch den Kern, seine XZ-Ebene durch das erste Elektron, siehe § 5.) Setzen wir (11) in (12) ein, so lassen sich die auftretenden recht langen Ausdrücke auffallend leicht berechnen. Außer den bekannten Auswahlregeln ($\Delta j = \pm 1$ oder 0; $\Delta\lambda = \pm 1$ oder 0; usw.) erhalten wir noch die: $\Delta\eta = 0$, was dem Ausfallen sehr vieler Linien Rechnung trägt*.

Wir wollen noch die erhaltenen Resultate kurz zusammenfassen.

1. Ungleiche Kerne. Im Falle b), also bei leichten Elementen und allen Σ-Termen, wird ein Feinstrukturterm bestimmt durch den Elektronendrehimpuls λ, der die Werte 0, 0', 1, 2, 3, ... durch die Azimutalquantenzahl l, die nur ganzzahlige Werte 0, 1, 2, ... annehmen, durch den positiven bzw. negativen Charakter und durch die innere Quantenzahl j, die alle Werte $|l - r|$, $|l - r| + 1$, ..., $l + r$ annehmen kann. Mit $2r + 1$ ist die Multiplizität des Terms** bezeichnet, so daß j bei Molekülen mit ungerader Elektronenzahl halbzahlig ist, bei gerader Elektronenzahl ganzzahlig ist. Die Auswahlregeln sind bei der Tabelle 1 für λ, l und Spiegelungscharakter beschrieben, für j gilt $\Delta j = \pm 1, 0$, wie immer. Auch die Intensitäten sind, wie im Falle normaler Serienspektren, die sie auch in Hinsicht der Multiplettstruktur sind.

Im Falle a), also bei Π-, Δ- usw. Termen schwerer Elemente, wird ein Term durch den Elektronendrehimpuls λ, der alle ganzzahligen Werte (bei Π-Termen 1, Δ-Termen 2 usw.) annehmen kann, durch das η, das von $-r$ bis $+r$ läuft, durch die innere (Rotations-) Quantenzahl j, die die Werte $|\lambda + \eta|$, $|\lambda + \eta| + 1$, $|\lambda + \eta| + 2$, ... annehmen kann, und durch den positiven bzw. negativen Charakter des Terms bestimmt. Die Auswahlregeln sind $\Delta\lambda = \pm 1, 0$, positive Terme kombinieren nur mit negativen und umgekehrt, $\Delta\eta = 0$ und $\Delta j = \pm 1$ oder 0.

Bei den Kombinationen vom Falle a) zum Falle b) ($\Sigma - \Pi$-Übergänge bei höheren Elementen) gelten nur die Regeln $\Delta j = \pm 1, 0$;

* Diese Regel ist schon bekannt (siehe Zitate in § 1).

** Also im Singulettsystem $r = 0$, im Dublettsystem $r = 1/2$ usw.

$\Delta\lambda = \pm 1, 0$, und daß positive Terme nur mit negativen und umgekehrt kombinieren. In den Diagrammen findet man gewöhnlich noch einige Linien punktiert angegeben, diese sind jedoch keine verbotenen Übergänge, auch wenn man die Rotations- und Multiplettenergie als klein annimmt, sondern nur solche, deren Intensitäten sich bei der Berechnung als verhältnismäßig klein herausstellen.

2. Moleküle mit gleichen Atomen. Für Moleküle mit zwei gleichen Atomen gelten zunächst alle Regeln, die soeben angegeben worden sind, natürlich ebenfalls. Es kommen nur einige weitere Auswahlverbote hinzu, die darauf beruhen, daß Terme, die in den Kernen symmetrisch sind, nicht mit Termen, die in den Kernen antisymmetrisch sind, kombinieren. Hierdurch werden nicht etwa Intensitätsregeln verletzt, da diese nur das Intensitätsverhältnis solcher Linien bestimmen, die entweder alle ausfallen, oder alle vorkommen.

Wir müssen also nur noch bestimmen, welche Terme von den vorhin beschriebenen symmetrisch und welche antisymmetrisch in den Kernen sind.

Im Falle b) ist dies einfach dadurch geschehen, daß wir bemerken, daß das Hinzufügen der magnetischen Momente der Elektronen an der Symmetrie bzw. Antisymmetrie des Terms in bezug auf die Kerne nichts ändert. Im Triplettsystem entstehen z. B. aus einem $\underline{\times}$-Term mit $l > 0$ drei Terme mit $j = l - 1, l, l + 1$, aber alle sind ebenfalls $\underline{\times}$-Terme. Etwas genauer müssen wir uns den Fall a) überlegen. Die Frage ist hier, ob $\psi_m^{j\,\eta\,\lambda\,\pm}$ eine symmetrische oder antisymmetrische Funktion der Kerne ist, d. h. ob sie das Vorzeichen bei dem Ersetzen von X, Y, Z durch $-X, -Y, -Z$ beibehält oder verändert. Wie spiegeln zunächst wieder die Elektronen in der Symmetrieebene der Kerne, was einen Faktor $+l$ oder $-l$ gibt, je nachdem λ aus (2a) (λ_+) oder (2a') (λ_-) stammt. Dann ersetzen wir γ durch $\pi + \gamma$, was den Faktor $(-1)^\lambda$ ergibt. Jetzt haben wir $x_1, \ldots, z_n$ durch $-x_1, \ldots, -z_n$ ersetzt, während XYZ unverändert blieben. Wir ersetzen noch alle Koordinaten durch ihre negativen Werte, d. h. spiegeln das System im Ursprungspunkt, was den Faktor ± 1 ergibt.

In den Fig. 2 und 3 sind wiederum einige Diagramme für den Fall b) bzw. a) gegeben.

§ 10. Das Aufbauprinzip. Wenn man die Elektronen unter dem Einfluß von zwei sehr weit voneinander festgehaltenen Kernen betrachtet, so ist es leicht, die Eigenfunktionen und Eigenwerte dieser Zustände anzugeben. Die Eigenfunktionen sind einfach Produkte der Eigen-

funktionen von zwei Atomzuständen, der zugehörige Eigenwert ist die Summe der betreffenden Eigenwerte der Atome. Man wird also* die Eigenfunktionen und Eigenwerte in dem Falle, daß die Kerne nicht mehr sehr weit von einander sind, so zu berechnen versuchen, daß man die weit getrennten Kerne einander nähert. Wenn sie schließlich in einem Punkte zusammengetroffen sind, kennt man die Eigenwerte wieder (aus spektroskopischen Daten), da wir es dann mit einem Atom zu tun haben.

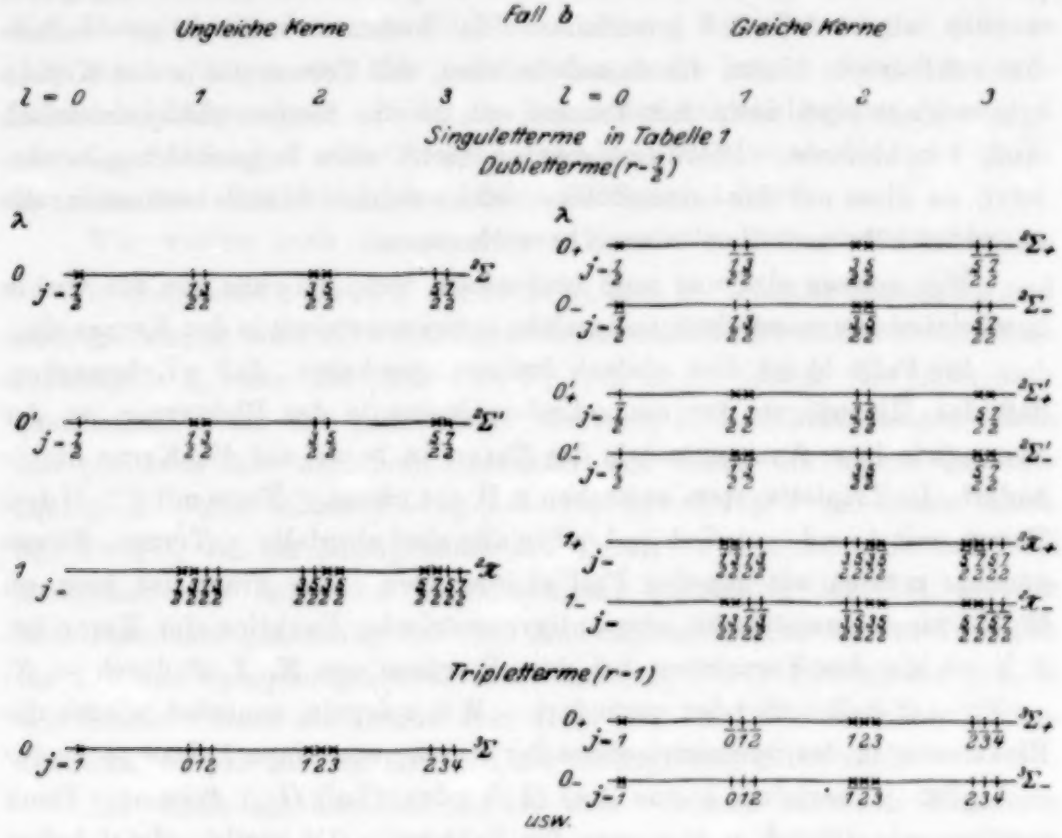


Fig. 2.

Der Vorschlag, die Elektronenterme der Moleküle auf diese Weise abzuschätzen, stammt von F. Hund*. W. Heitler und F. London** machen dagegen geltend, daß nicht alle auf diese Weise berechneten Energiewerte stationären Zuständen des Moleküls entsprechen werden, viele vielmehr im kontinuierlichen Spektrum liegen werden.

---

* F. Hund, l. c.

** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927. Auch aus den Überlegungen von M. Born und J. R. Oppenheimer (l. c.) scheint dies hervorzugehen. Vgl. auch F. Hund, l. c. S. 761.

Diesem Umstand wollen wir Rechnung tragen, indem wir folgendermaßen verfahren. Wir denken uns zunächst die weit getrennten Atome einander genähert und berechnen, was für Elektronenterme des Moleküls aus zwei bestimmten Atomtermen entstehen. Diese Terme nennen wir

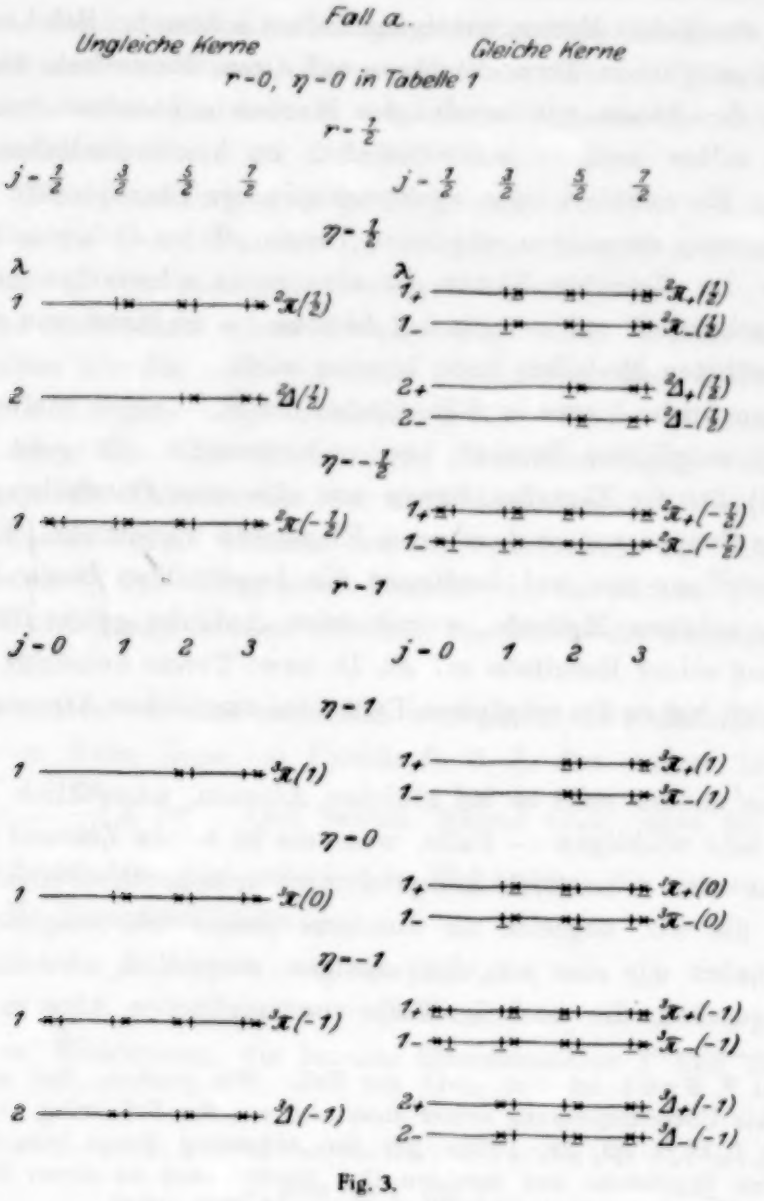


Fig. 3.

die „gruppentheoretisch möglichen Terme", da man bei ihrer Bestimmung nur von gruppentheoretischen Überlegungen ausgeht und auf energetische Fragen keinerlei Rücksicht nimmt. Zweifellos scheint, daß alle Terme, deren Energie bei großen Schwingungsquantenzahlen zu dem betreffenden Energiewerte der getrennten Atome konvergiert, auf diese Weise erfaßt

werden, wir werden sogar im allgemeinen viel mehr gruppentheoretisch mögliche Terme haben, als wirkliche existieren.

Nur zur weiteren Abschätzung der Molekelterme werden wir die Terme des Atoms, das durch Vereinigen der beiden Kerne entsteht, benutzen. Dabei muß man bei der Zuordnung streng auf die Aufrechterhaltung sämtlicher Symmetrieeigenschaften achten*. Solche „gruppentheoretisch möglichen Terme", denen auf diese Weise kein tiefliegender Atomterm des Atoms mit vereinigten Kernen zugeordnet werden kann, muß auch selber hoch — wahrscheinlich im kontinuierlichen Spektrum — liegen. Er existiert vom spektroskopischen Standpunkte aus nicht. Die Bestimmung derjenigen möglichen Terme, die zu diskreten stationären Zuständen des Moleküls führen, ist eine recht schwierige Aufgabe, die man wahrscheinlich nur — wie bei Atomen — an Hand von erfahrungsmäßig bewährten Modellen lösen können wird.

Für ungleiche Atome in S-Zuständen hat F. London** die „gruppentheoretisch möglichen Terme" bereits bestimmt. Er geht von Gleichung (14) für die Eigenfunktionen aus, die eine Darstellung der symmetrischen Gruppe von $m + m' = n$ Elementen vermitteln. Er reduziert diese Darstellung aus und bestimmt die irreduziblen Bestandteile nach einer sehr schönen Methode, womit seine Aufgabe gelöst ist. Da die Ausdehnung seiner Resultate auf P-, D- usw. Terme keinerlei Schwierigkeiten bietet, hat er die möglichen Terme bei ungleichen Atomen eigentlich bestimmt.

Etwas anders steht es bei gleichen Atomen, namentlich in dem — praktisch sehr wichtigen — Falle, wenn sie im selben Zustand sind. Hier müßte man eine wesentlich kompliziertere gruppentheoretische Aufgabe lösen***, die wir, obgleich sie durchaus lösbar ist, umgehen wollten. Deshalb haben wir eine von der seinigen wesentlich abweichende Darstellung gegeben, die auch im Falle von ungleichen Atomen etwas ein-

---

* Bei F. Hund ist dies nicht der Fall. Wir glauben, daß zum Teil dies die schlechte Übereinstimmung seiner Resultate mit der Erfahrung verursacht.

** ZS. f. Phys. **50**, 24, 1928. Bei der Abfassung dieser Note kannten wir bereits seine Ergebnisse und möchten ihm hierfür auch an dieser Stelle bestens danken. Vgl. auch W. Heitler, ZS. f. Phys. **47**, 835, 1928.

*** Das Bestimmen der irreduziblen Darstellungen derjenigen Gruppe, die folgende Permutationen von $2n$ Elementen enthält: 1. Diejenigen, die die ersten n Elemente unter sich und die letzten n Elemente unter sich permutieren. 2. Diejenigen, die die ersten n Elemente an die letzten n Stellen, die letzten n Elemente an die ersten n Stellen bringt. Dann müßte man wieder bestimmen, welche irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe in einer ins Auge gefaßten Darstellung der ganzen Permutationsgruppe enthalten sind.

facher zu den mit den seinigen äquivalenten Resultaten führt, während sie bei gleichen Atomen eine vollständige Bestimmung aller Symmetrieeigenschaften gestattet.

Auch die zweite Frage bezüglich der wirklichen Existenz der „möglichen" Terme wird von London untersucht. Er stellt gewisse Formeln auf, die indessen notwendigerweise gewisse Integrale enthalten, über die wir nichts wissen. Unsere Methode hat den Vorteil, daß sie mit viel einfacheren Hilfsmitteln als die strengeren Rechnungen von London auskommt.

§ 11. Bestimmung der gruppentheoretisch möglichen Terme. Um die λ und Partitio (z) des ganzen Moleküls zu bestimmen, gehen wir zuerst von unendlich weit getrennten Atomen aus, in denen die Spin der Elektronen schon berücksichtigt sind. Durch Zusammenführen erhalten wir die vorkommenden $\iota = \lambda + \eta$ und, sofern es notwendig ist, den Spiegelungscharakter (§ 11). Wenn wir andererseits die Atome, ohne die Spin einzuführen, zusammenbringen, erhalten wir ohne Weiteres die Zahlenwerte der vorkommenden λ. Wenn auch die Partitiones dieser Terme bekannt wären, könnten wir aus den λ und z die ι berechnen (§ 7). Umgekehrt können wir, da wir die ι schon (aus der ersten Überlegung) kennen werden, aus ihnen die Partitiones z berechnen (§ 12).

A. Betrachten wir zwei unendlich weit getrennte verschiedene Atome

Der eine Kern liege im Punkte 0, 0, Z, der andere in 0, 0, Z', wobei $\mathsf{Z}' = -\frac{M_2}{M_1}\mathsf{Z}$ ist. Die beiden Atome sind, jedes für sich, in stationären Zuständen, das erste hat m Elektronen, die innere Quantenzahl j und die Eigenfunktionen

$$\psi_\mu(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_m, y_m, z_m; s_1, \ldots, s_m) \qquad (13)$$
$$(\mu \text{ von } -j \text{ bis } j),$$

das zweite m' Elektronen, die inneren Quantenzahlen j' und die Eigenfunktionen

$$\psi'_{\mu'}(x_{m+1}, y_{m+1}, z_{m+1}, \ldots, x_{m+m'}, y_{m+m'}, z_{m+m'}; s_{m+1}, \ldots, s_{m+m'}) \qquad (13a)$$
$$(\mu' \text{ von } -j' \text{ bis } j').$$

Die Hyperfunktionen ψ_μ und $\psi'_{\mu'}$ sind antisymmetrisch. Die Eigenfunktionen des ganzen Zustandes sind die Hyperfunktionen

$$\Psi_{\mu\mu'\alpha_1, \ldots, \alpha_m}(\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_{m+m'}, s_1, \ldots, s_{m+m'})$$
$$= \psi_\mu(\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathsf{Z}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_m} - \mathsf{Z}; s_{\alpha_1}, \ldots, s_{\alpha_m})$$
$$\cdot \psi'_{\mu'}(\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} - \mathsf{Z}', \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_{m+m'}} - \mathsf{Z}'; s_{\alpha_{m+1}}, \ldots, s_{\alpha_{m+m'}}), \qquad (14a)$$

worin Z und Z' als Vektoren mit den Komponenten 0, 0, Z bzw. 0, 0, Z aufzufassen sind. In (14a) haben wir $(2j+1)(2j'+1)\binom{m+m'}{m}$ linear unabhängige Eigenfunktionen, da es wegen der Antisymmetrie der ψ_μ und $\psi'_{\mu'}$ weder auf die Reihenfolge der $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$ noch der $\alpha_{m+1}, \ldots, \alpha_{m+m'}$ in der Permutation $\alpha_1, \ldots, \alpha_m, \alpha_{m+1}, \ldots, \alpha_{m+m'}$ ankommt. Bei einem bestimmten μ und μ' haben wir noch $\binom{m+m'}{m}$ Eigenfunktionen, von denen man aber nur eine antisymmetrische Linearkombination bilden kann *, nämlich

$$\Psi_{\mu\mu'} = \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}} \psi_\mu (\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathsf{Z}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_m} - \mathsf{Z}; s_{\alpha_1}, \ldots, s_{\alpha_m}) \cdot \psi'_{\mu'} (\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} - \mathsf{Z}', \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_{m+m'}} - \mathsf{Z}', s_{\alpha_{m+1}}, \ldots s_{\alpha_{m+m'}}), \quad (15\,a)$$

worin $\mathfrak{R}$ die Permutation $\alpha_1, \ldots, \alpha_m, \alpha_{m+1}, \ldots, \alpha_{m+m'}$ der Zahlen $1, 2, \ldots, m, m+1, \ldots, m+m'$ und $\varepsilon_{\mathfrak{R}} = 1$ oder -1, je nachdem diese gerade oder ungerade ist.

Aus (15a) ersehen wir, daß wir zu jedem Paare μ, μ' eine Eigenfunktion erhalten, die sich bei der Drehung um die Z-Achse mit dem Winkel γ mit $e^{i(\mu+\mu')\gamma}$ multipliziert, den Drehimpuls $\mu + \mu'$ in dieser Richtung hat.

B. Bei zwei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen haben wir außer (14a) noch die Eigenfunktionen

$$\Psi'_{\mu\mu'\alpha_1,\ldots,\alpha_m} (\mathfrak{r}_1, \ldots, \mathfrak{r}_{2m}; s_1, \ldots, s_{2m}) = \psi'_\mu (\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathsf{Z}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_m} - \mathsf{Z}; s_{\alpha_1}, \ldots, s_{\alpha_m}) \cdot \psi_{\mu'} (\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} - \mathsf{Z}', \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_{2m}} - \mathsf{Z}'; s_{\alpha_{m+1}}, \ldots, s_{\alpha_{2m}}), \quad (14\,b)$$

es ist diesmal $\mathsf{Z}' = -\mathsf{Z}$ und $m = m'$. Wir haben zu jedem Paare μ, μ' zwei antisymmetrische Hyperfunktionen, nämlich außer (15a) noch

$$\Psi'_{\mu\mu'} = \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}} \psi'_\mu (\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathsf{Z}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_m} - \mathsf{Z}; s_{\alpha_1}, \ldots, s_{\alpha_m}) \cdot \psi_{\mu'} (\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} + \mathsf{Z}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_{2m}} + \mathsf{Z}; s_{\alpha_{m+1}}, \ldots, s_{\alpha_{2m}}). \quad (15\,b)$$

* Man kann ja auch in dem Falle, daß alle $(m+m')!$ voneinander linear unabhängig sind, nur eine bilden.

Wir wollen ihren Spiegelungscharakter bei der Spiegelung im Ursprungspunkt bestimmen*. Je nachdem der erste bzw. der zweite betrachtete Term des Atoms positiv oder negativ war, sei w_1 bzw. w_2 gleich $+1$ oder -1. Wenn man in (15a) $-\mathfrak{r}_i$ für $\mathfrak{r}_i$ einsetzt, erhält man

$$\begin{aligned}
&\Psi_{\mu\mu'}(-\mathfrak{r}_1, \ldots, -\mathfrak{r}_m, -\mathfrak{r}_{m+1}, \ldots, -\mathfrak{r}_{2m}; s_1, \ldots, s_{2m}) \\
&= \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}}\, \psi_\mu(-\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathfrak{Z}, \ldots; s_{\alpha_1}, \ldots)\, \psi'_{\mu'}(-\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} + \mathfrak{Z}, \ldots; s_{\alpha_{m+1}}, \ldots) \\
&= \sum_{\mathfrak{R}} \varepsilon_{\mathfrak{R}}\, w_1 w_2\, \psi_\mu(\mathfrak{r}_{\alpha_1} + \mathfrak{Z}, \ldots; s_{\alpha_1}, \ldots)\, \psi'_{\mu'}(\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} - \mathfrak{Z}, \ldots; s_{\alpha_{m+1}}, \ldots) \\
&= w_1 w_2\, \Psi'_{\mu'\mu}(\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_{2m}}, \mathfrak{r}_{\alpha_1}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_m}; \\
&\qquad\qquad s_{\alpha_{m+1}}, \ldots, s_{\alpha_{2m}}, s_{\alpha_1}, \ldots, s_{\alpha_m}) \\
&= (-1)^m w_1 w_2\, \Psi'_{\mu'\mu}(\mathfrak{r}_{\alpha_1}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_m}, \mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}}, \ldots, \mathfrak{r}_{\alpha_{2m}}; s_{\alpha_1}, \ldots, s_{\alpha_{2m}}), \qquad (16)
\end{aligned}$$

das letzte wegen der Antisymmetrie von $\Psi'_{\mu'\mu}$. Es ist also

eine positive und

$$\Psi_{\mu\mu'} + (-1)^m w_1 w_2 \Psi'_{\mu'\mu} \qquad (16a)$$

$$\Psi_{\mu\mu'} - (-1)^m w_1 w_2 \Psi'_{\mu'\mu} \qquad (16b)$$

eine negative Eigenfunktion ist. Bei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen erhalten wir also zu jedem Paare μ, μ' eine „positive" und eine „negative" Eigenfunktion mit dem Drehimpuls $\mu + \mu'$.

C. Sind schließlich die Atome in gleichen Zuständen, so ist $\Psi'_{\mu\mu'} = \Psi_{\mu\mu'}$, und wir erhalten, wenn $\mu \neq \mu'$ ist, zu jedem Paare μ, μ', diesmal ohne Rücksicht auf die Reihenfolge, eine „positive" und eine „negative" Eigenfunktion. Wenn $\mu = \mu'$ ist, so verschwindet entweder (16a) oder (16b) identisch, und wir erhalten eine positive oder eine negative Eigenfunktion, je nachdem ($w_1 = w_2$) die Anzahl der Elektronen in einem Atom m gerade oder ungerade ist.

Nach dieser Vorbereitung können wir zu unserem eigentlichen Problem zurückkehren.

§ 12. Wir haben zwei Atome mit m bzw. m' Elektronen, ihre azimutalen Quantenzahlen sind l und l', die Spiegelungscharaktere w und w' und die Partitiones z und z'. Wir setzen r und r' für $\frac{1}{2}m - z$ bzw. $\frac{1}{2}m' - z'$ (die r bedeuten dann so etwas wie Rumpfimpuls). Unsere Aufgabe besteht nun darin, daß wir die Terme des Moleküls bei festgehaltenen Kernen (Elektronenterme) kennenlernen wollen, die aus diesen Atomen durch adiabatisches Zusammenführen der Kerne entstehen, d. h. ihre Darstellungs-

* Nur dieser ist eindeutig, wenn man die Spin eingeführt hat (vgl. I und II).

eigenschaften in bezug auf Vertauschung der Elektronenschwerpunkte und Drehspiegelung um die Z-Achse bestimmen wollen. Die spinfreien Eigenfunktionen der Atome seien $\psi_{\nu\zeta}$ und $\psi'_{\nu'\zeta'}$, worin der Index ζ zur Unterscheidung der $\binom{m}{z}-\binom{m}{z-1}$ zur Partitio z gehörenden Eigenfunktionen dient.

A. Bei ungleichen Kernen haben wir die Eigenfunktionen für das Molekül

$$\Psi_{\nu\nu'\zeta\zeta'\alpha_1\ldots\alpha_{m+m'}} = \psi_{\nu\zeta}(\mathfrak{r}_{\alpha_1}-\mathfrak{Z},\ldots,\mathfrak{r}_{\alpha_m}-\mathfrak{Z})\,\psi'_{\nu'\zeta'}(\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}},\ldots,\mathfrak{r}_{\alpha_{m+m'}}), \quad (17)$$

worin wir die $\alpha_1,\ldots,\alpha_m$ und die $\alpha_{m+1},\ldots,\alpha_{m+m'}$ in der natürlichen Reihenfolge denken können. Wir sehen unmittelbar, daß wir zu jedem Paare ν, ν' dieselben Partitiones für das Molekül erhalten, ja, daß dieses von den azimutalen Quantenzahlen l und l' ganz unabhängig ist.

Wir können also zur Bestimmung dieser Partitiones $l=l'=0$ setzen, dann ist auch $\nu=\nu'=0$. Wenn wir die R-Werte R_1, R_2 usw. für das Molekül erhalten, so müssen wir bei der Einführung der Spin die folgenden ι-Werte erhalten (§ 7):

$$\left.\begin{array}{ll} \text{wegen } R_1\text{:} & R_1,\ R_1-1,\ \ldots\quad -R_1, \\ \text{wegen } R_2\text{:} & R_2,\ R_2-1,\ \ldots\quad -R_2 \text{ usw.} \end{array}\right\} \quad (18\,a)$$

Andererseits wissen wir, daß, wenn wir die Spin noch bei den getrennten Atomen einführen, wir bei dem ersten Atom ein $j=r$, bei dem zweiten ein $j'=r'$ erhalten. Dies ergibt die ι-Werte

$$\left.\begin{array}{llll} r+r', & r+r'-1, & \ldots, & r-r' \\ & r+r'-1, & \ldots, & r-r',\ r-r'-1 \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ & & -r+r', & \ldots\quad -r-r'. \end{array}\right\} \quad (18\,b)$$

Der Komplex (18a) muß mit dem Komplex (18b) identisch sein. Dies ergibt *

$$R_1=r+r',\quad R_2=r+r'-1,\ \ldots \text{ bis } R=|r-r'|. \quad (19)$$

Diese Partitiones entstehen für die Molekülterme für jedes Paar ν, ν'. Andererseits ergibt das Paar ν, ν' und $-\nu$, $-\nu'$ ein $\lambda=|\nu+\nu'|$, nur wenn $\nu'=-\nu$ ist, haben wir ein $\lambda=0$ und ein $\lambda=0'$ und, wenn $\nu=\nu'=0$, ein $\lambda=0$ oder $0'$, je nachdem $(-1)^{l+l'}ww'$ gleich $+1$ oder -1 ist.

* Dies ist, da $2r$ die Anzahl der Einser in der Partitio ist, genau das Londonsche Resultat. Vgl. ZS. f. Phys. **50**, 24, 1928.

Hiermit haben wir im Falle von ungleichen Atomen das Aufbauprinzip: aus zwei Atomtermen mit l, w, r und l', w', r' (es sei $l \geqq l'$) entstehen die λ

$$\left.\begin{array}{llllll} l+l', & l+l'-1, & \ldots & 1,0 & & 0' \\ & l+l'-1, & \ldots & 1,0 & & 0' \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & \\ l, & l-1, & \ldots & 1,0 & \text{oder}^* & 0' \\ & l-1, & \ldots & 1, & & \\ & \ldots\ldots\ldots & & & & \\ & l-l', & \ldots & 1. & & \end{array}\right\} \quad (20)$$

Jedes hier aufgeschriebene λ gibt je einen Term mit allen in (19) gegebenen R_1, R_2, ...

B. Im Falle von zwei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen haben wir außer den Eigenfunktionen

$$\Psi_{\nu\nu'\zeta\zeta'\alpha_1,\ldots,\alpha_m} = \psi_{\nu\zeta}(\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathsf{Z}, \ldots)\,\psi'_{\nu'\zeta'}(\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} + \mathsf{Z}, \ldots) \quad (17\,a)$$

noch die

$$\Psi'_{\nu\nu'\zeta\zeta'\alpha_1,\ldots,\alpha_m} = \psi'_{\nu'\zeta'}(\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathsf{Z}, \ldots)\,\psi_{\nu\zeta}(\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} + \mathsf{Z}, \ldots), \quad (17\,b)$$

und wir erhalten sowohl aus (17 a) zu jedem Paare ν, ν', wie aus (17 b) zu jedem Paare ν', ν die folgenden R für das Molekül

$$R_1 = r + r', \quad R_2 = r + r' - 1, \ \ldots \text{ bis } R = |r - r'|. \quad (19)$$

Das Molekül hat also alle in (20) aufgeschriebenen λ_+ und ebendiese λ_- mit allen in (19) gegebenen R.

C. Gleiche Atome in gleichen Zuständen. Die Eigenfunktionen sind

$$\Psi_{\nu\nu'\zeta\zeta'\alpha_1,\ldots,\alpha_m} = \psi_{\nu\zeta}(\mathfrak{r}_{\alpha_1} - \mathsf{Z}, \ldots)\,\psi_{\nu'\zeta'}(\mathfrak{r}_{\alpha_{m+1}} + \mathsf{Z}, \ldots). \quad (17\,c)$$

Zuerst können wir genau wie im Falle A verfahren und erhalten die λ-Werte

$$\left.\begin{array}{llll} l+l', & l+l'-1, & \ldots & 1,0, \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ & l, & & 1,0 \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\ & |l-l'|, & \ldots & 1, \end{array}\right. \quad \begin{array}{ll} & 0' \\ & \\ \text{oder}^* & 0' \\ & \\ & \end{array}\left.\right\} \quad (20)$$

jedes mit allen R-Werten

$$r + r', \quad r + r' - 1, \ \ldots, \ |r - r'| + 1, \ |r - r'|. \quad (19)$$

Ist $\nu \neq \nu'$, so haben wir für jedes Paar ν, ν' ohne Rücksicht auf die Reihenfolge einen $(\nu + \nu')_+$- und einen $(\nu + \nu')_-$-Term mit allen R von (19).

* Je nachdem $(-1)^{l+l'} w w'$ gleich $+1$ oder -1 ist.

Ist aber $\nu = \nu'$, so haben wir nur einen Term und müssen seinen Spiegelungscharakter bestimmen.

Diese hängt nicht von ν ab, so daß wir $\nu = 0$ setzen können. Dann ist auch $\lambda = 0$, wir haben die $2r + 1$-Werte R von (19), jedes einmal ($r = r'$)

$$2r, \quad 2r - 1, \ldots, 0. \tag{19'}$$

Um die Spiegelungscharaktere dieser $2r + 1$ Eigenfunktionen zu bestimmen, erinnern wir uns, daß wir in § 11, C die Spiegelungscharaktere der aus ihnen entstandenen Hyperfunktionen schon bestimmt haben. Wir können die dortigen Ergebnisse für $j = j' = r$ anwenden und erhalten folgende Tabelle:

	Spiegelungscharaktere der Terme.			
$2r$	$(-1)^m$			
$2r-1$	$(-1)^m$	$-(-1)^m$		
$2r-2$	$(-1)^m$	$-(-1)^m$	$(-1)^m$	
. . . . .				
0	$(-1)^m$	$-(-1)^m$	$(-1)^m$	1
$R =$	$2r$	$2r-1$	$2r-2$.	0

Das Paar $\mu = \mu' = r$ ergibt nämlich einen Term mit dem Charakter $(-1)^m$, das Paar $\mu, \mu' = r, r-1$ zwei Terme, einen mit positivem, einen mit negativem Charakter: das Paar $\mu, \mu' = r, r-2$ ebenfalls, das Paar $\mu = \mu' = r - 1$ einen Term mit dem Charakter $(-1)^m$ usw. Die Terme, die in einer vertikalen Kolonne stehen, müssen wir zu je einem $\lambda = 0$-Term zusammenfassen. Die erste Kolonne gibt einen Term mit $R = 2r$, die zweite einen mit $R = 2r - 1$ usw.

Gegenüber der Spiegelung im Ursprung sind die Eigenfunktionen positiv oder negativ, je nachdem R gerade oder ungerade ist.

Die Terme mit $\nu = \nu'$ von (19') sind also λ_+- bzw. λ_--Terme, je nachdem $R + \lambda = R + 2\nu$ gerade oder ungerade ist.

Bei gleichen Atomen in gleichen Zuständen lautet also die Aufbauregel, wenn die Azimutalquantenzahl der Atome l, ihr Multiplettsystem r ist: Man hat je ein λ von (20')

$$\left.\begin{array}{llllll} 2l, & 2l-1, & \ldots & 1, & 0, & 0' \\ & 2l-1, & \ldots & 1, & 0, & 0' \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & \\ & l, \; l-1, & & 1, & 0, & \\ & l-1, & & 1, & & \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots & & & & \\ & & & 1. & & \end{array}\right\} \tag{20'}$$

mit allen R von (19'). Die ungeraden λ kommen in (20') geradzahlig oft vor, es sind unter ihnen gleich viele λ_+ und λ_-. Die geradzahligen λ kommen ungeradzahlig oft vor, man hat ein λ_+ mehr oder weniger als λ_-, je nachdem R gerade oder ungerade ist. Im ersten Fall (R gerade) hat man auch lauter 0_+ und $0'_-$, im zweiten (R ungerade) 0_- und $0'_+$. Man kann dies zum Ausdruck bringen, indem man (20') schreibt:

$$\left.\begin{array}{llll} (2l)_\pm, & (2l-1)_\pm, & (2l-2)_\pm, \ldots & 2_\pm,\ 1_\pm;\ 0_\pm,\ 0'_\mp \\ & (2l-1)_\mp, & (2l-2)_\mp, \ldots & 2_\mp,\ 1_\mp;\ 0_\pm,\ 0'_\mp \\ & & (2l-2)_\pm, \ldots & 2_\pm,\ 1_\pm;\ 0_\pm,\ 0'_\mp \\ & & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ & & & 2_\mp,\ 1_\mp, \\ & & & 1_\pm, \end{array}\right\} \quad (20'a)$$

worin das obere oder untere Vorzeichen gilt, je nachdem man aus (19') ein gerades oder ungerades R wählt. Mit anderen Worten, wir haben zu jedem R von (19'): $0, 1, 2, \ldots 2r$ so viele Terme mit einem bestimmten λ, als dieses λ in (20') vorkommt. Ist diese Zahl eine gerade Zahl, so haben wir gleich viele λ_+- und λ_--Terme. Ist die Anzahl der Ziffern λ in (20') dagegen eine ungerade (wie dies z. B. für die Ziffer $\lambda = 2l$ immer zutrifft), so haben wir um eins mehr λ-Terme mit dem Index $(-1)^R$, als mit dem entgegengesetzten Index $-(-1)^R$. Alle 0-Terme haben den Index $(-1)^R$, alle 0'-Terme den Index $-(-1)^R$.

§ 13. Hiermit haben wir für die drei Kopplungsverhältnisse a) Multiplettaufspaltung groß gegen Rotationsaufspaltung, chemische Bindungsenergie gegen beide; b) Rotationsaufspaltung groß gegen Multiplettaufspaltung, chemische Bindungsenergie groß gegen beide; c) Multiplettaufspaltung groß gegen chemische Bindungsenergie, diese groß gegen die Rotationsaufspaltung, die möglichen vorkommenden Terme bestimmt.

Für die beiden ersten Fälle haben wir die vorkommenden λ- und zugehörigen r-Werte bestimmt. Der Fall c) ist in § 10 erledigt, bei ihm sind die ι-Werte so zu erhalten, daß man j und j' in bezug auf die Kernverbindungslinie quantelt. Natürlich werden sehr oft noch ganz andere Koppelungsverhältnisse vorkommen als die hier betrachteten drei Fälle, es ist aber anzunehmen, daß diese besonders häufig sein werden.

§ 14. Wir wollen noch die Resultate zusammenfassen. Wir gehen von zwei Atomen mit m' bzw. m Elektronen aus; die azimutalen Quantenzahlen sind l und l', die Multiplettsysteme r und r', die Spiegelungs-

charaktere w und w'. Bei ungleichen Atomen erhalten wir die λ von (20) für das Molekül, jedes mit jedem R-Wert, d. h. Multiplettsystem von (19). Bei gleichen Atomen in verschiedenen Zuständen haben wir doppelt soviel Terme, alle λ von (20) kommen sowohl als λ_+ wie auch als λ_- vor. Sind die Atome in gleichen Zuständen, so haben wir zu jeder Kombination eines λ aus (20') mit einem R aus (19') nur einen Term; welche λ_+- und welche λ_--Terme sind, ist aus (20'a) zu entnehmen. Dies sind die gruppentheoretisch möglichen Terme.

Wir müssen noch angeben, was für Molekülterme einem bestimmten Atomterm, der zu dem Atom mit den vereinigten Kernen gehört, zugeordnet werden müssen *. Ein Atomterm mit der Azimutalquantenzahl l gibt je einen Term mit $\lambda = l, l-1, \ldots, 1, 0$. Und zwar ist der letzte Term ein 0-Term, wenn l gerade und der Atomterm positiv, oder wenn l ungerade und der Atomterm negativ ist, sonst haben wir einen 0'-Term. Erfolgt die Trennung in zwei gleiche Kerne, so haben wir 0_+-, 1_--, 2_+- ... usw. Terme, wenn der Atomterm positiv, dagegen 0_--, 1_+-, 2_--, ... Terme, wenn der Atomterm negativ war. Hiernach läßt sich nunmehr die im § 10 beschriebene Zuordnung der Terme der getrennten Atome zu den Termen des Moleküls und das Aufsuchen der Atomterme des Atoms mit vereinigten Kernen, die für den betreffenden Molekelterm in Frage kommen, eindeutig ausführen.

§ 15. Als Beispiel wollen wir das Spektrum von H_2 behandeln **. Als Zustände mit weit getrennten H-Atomen seien folgende betrachtet:

Atomzustände	Ionisierungsfrequenz	Gruppentheoretisch mögliche Terme	
$1s\,^2S^+ - 1s\,^2S^+$	109700 . cm^{-1}	$^1\Sigma_+$ (1)	$^3\Sigma_-$ (2)
$1s\,^2S^+ - 2s\,^2S^+$	27400	$^1\Sigma_+$ (3)	$^3\Sigma_-$ (4)
		$^1\Sigma_-$ (5)	$^3\Sigma_+$ (6)
$1s\,^2S^+ - 2p\,^2P^-$	27400	$^1\Sigma_+$ (7)	$^3\Sigma_-$ (8)
		$^1\Sigma_-$ (9)	$^3\Sigma_+$ (10)
		$^1\Pi_+$ (11)	$^3\Pi_+$ (12)
		$^1\Pi_-$ (13)	$^3\Pi_-$ (14)

Von den He-Termen müssen wir für (1) und (2) diejenigen in Betracht ziehen, deren Ionisierungsfrequenz kleiner ist als 109700, für

* F. Hund, ZS. f. Phys. (im Erscheinen).

** Literatur siehe bei R. T. Birge, Proc. Nat. Acad. **14**, 12, 1928. Die Deutung von T. Hori, ZS. f. Phys. **44**, 834, 1927, stimmt im wesentlichen mit der unseren überein, nur Annahme einer Aufspaltung für den oberen Zustand der Lymanbanden (5) scheint uns nicht zuzutreffen.

die übrigen diejenigen, deren Ionisierungsfrequenz kleiner oder ungefähr 27400 ist. Diese sind in fogender Tabelle aufgetragen:

He-Atomzustand	Ionisierungs-frequenz	Molekülterme
$(1s)^2\,{}^1S^+$	198400 . cm^{-1}	${}^1\Sigma_+$ (1)
$(1s)(2s)\,{}^1S^+$	32000	${}^1\Sigma_+$ (3)
$(1s)(2s)\,{}^3S^+$	38500	${}^3\Sigma_+$ (6)
$(1s)(2p)\,{}^1P^-$	27200	${}^1\Sigma_-$ (5) ${}^1\Pi_+$ (11)
$(1s)(2p)\,{}^3P^-$	29200	${}^3\Sigma_-$ (2) ${}^3\Pi_+$ (12)

Zunächst soll also, in Übereinstimmung mit der Heitler und Londonschen Theorie, nur der eine der beiden Molekülterme, die bei hohen Schwingungsquantenzahlen unangeregte Atome geben, zum diskreten Spektrum gehören (1), der zweite (2) dagegen nicht. Von den Zuständen, die bei hohen Schwingungsquantenzahlen ein unangeregtes Atom und ein angeregtes Atom mit der Gesamtquantenzahl 2 geben, sollen zwei, (5) und (11), mit dem Grundzustand kombinieren dürfen, alle anderen Kombinationen sind durch Auswahlverbote ausgeschlossen.

Die ersteren scheinen die Lyman-, die letzteren die Wernerbanden zu sein. Nach dieser Auffassung sind also die Lymanbanden ${}^1\Sigma_- \leftrightarrow {}^1\Sigma_+$ Übergänge, und die Wernerbanden ${}^1\Pi_+ \leftrightarrow {}^1\Sigma_+$ Übergänge.

Es liegt nicht in dem Rahmen dieser Arbeit, auf weitere Spektren näher einzugehen, wir wollten nur zeigen, wie man die hier erhaltenen Resultate zur Analyse verwenden kann. Wir möchten nur noch bemerken, daß wir diese Methode mit gutem Erfolg auf die Spektren von He_2 und Na_2 angewendet haben, während das Spektrum von O_2 — namentlich die A'-Teilbande der atmosphärischen Banden — Schwierigkeiten zu bereiten scheint.

§ 16. Vergleich der Mullikenschen Bezeichnungsweise mit der unseren.

Mulliken	Hier	Mulliken	Hier
j_k	l	σ	ι
j	j	S	Σ
σ_k	λ	P	Π
σ_s	η	D	Δ

Anmerkung bei der Korrektur. In einer inzwischen erschienenen Arbeit* behandelt R. de L. Kronig die Molekülspektren

* ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

noch einmal und kommt zu Resultaten, die mit unseren § 1 bis 6 äquivalent sind.

In einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit leitet F. Hund ein Aufbauprinzip ab. Seine Resultate stehen in keinem Widerspruch mit den unseren, es ist im Gegenteil zu hoffen, daß sich die beiden Methoden bei der Abschätzung von Molekeltermen ergänzen werden.

Bei Hund bewegen sich die Elektronen im ungestörten Falle nur unter der Wirkung der festgehaltenen Kerne, die Wechselwirkung der Elektronen ist entkoppelt.

Hierdurch hat F. Hund den Vorteil, daß er sich von der Kenntnis der Atomterme weitgehend unabhängig machen kann. Die von uns verwendete Methode hat dagegen den Vorteil, daß dem Auseinanderziehen der Kerne ein Vorgang entspricht, dessen Verlauf an der Bandenkonvergenz direkt abgelesen werden kann, so daß die Zuordnung der Molekülterme zu Termen der getrennten Atome durch die Spektren selbst eindeutig gegeben ist. Der Entkopplung der Wechselwirkung der Elektronen entspricht kein ähnlicher Prozeß und die Zuordnung der Terme zu den „ungestörten Termen" kann daher vielfach willkürlich geschehen.

Göttingen, Juli 1928.

Eine neue Deutung der Wellengleichung der Materie.

Von **Tokio Takeuchi**, zurzeit in Berlin.

(Eingegangen am 10. September 1928.)

Die Wellengleichung für die kraftfreie Bewegung materieller Punkte im Raume läßt sich mit Hilfe der Idee der Brownschen Bewegung viel verständlicher machen. Diese Deutung ist eine andere als die von P. Ehrenfest oder von Heisenberg*.

Wir betrachten das allgemeine Problem der klassischen Mechanik konservativer Systeme mit n Freiheitsgraden. Schrödinger setzt dafür

$$\varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\left(-\varepsilon \frac{\partial}{\partial q}, q\right)\psi, \qquad \varepsilon = \frac{h}{2\pi i}.$$

$H(p_1, p_2, \ldots, p_n; q_1, q_2, \ldots, q_n)$ ist die Hamiltonsche Funktion. Für den Fall der kraftfreien Bewegungen und der $n/3$ materiellen Teilchen hat man

$$H = \sum_{k=1}^{n}\left(\frac{p_k^2}{2 m_k}\right),$$

wobei p_k, m_k Impuls und Masse des Teilchens sind, dessen kartesische Lagenkoordinate q_k ist. Man erhält daher

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2}\,\varepsilon \sum_{k=1}^{n} \frac{1}{m_k}\frac{\partial^2 \psi}{\partial q_k^2}. \tag{1}$$

Für $n = 1$ ist

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \tag{2}$$

Nun führt man die Gleichung der Brownschen Bewegung ein:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} = \frac{1}{2\tau_0}\left(\bar{\xi}_0^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \bar{\eta}_0^2 \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \bar{\zeta}_0^2 \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}\right)\Phi\ **, \tag{1'}$$

wo τ das Zeitintervall ist und ξ, η, ζ die drei Koordinaten des Endpunktes des Verschiebungsvektors sind. Hier soll Φ, die „Verteilungsfunktion", der Nebenbedingung

$$\int \Phi\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 1 \tag{3'}$$

genügen.

* P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **45**, 456, 1927.

** S. Chapman, Proc. Roy. Soc. **119**, 41, 1928.

Man sieht, daß die Gleichung (1') der Gleichung (1) entspricht, falls die m_k nicht gleich sind und $n = 3$ ist. Für

$$\bar{\xi}_0^2 = \bar{\eta}_0^2 = \bar{\zeta}_0^2 \; (= \tfrac{1}{3}\varrho_0^2)$$

ist

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} = D \nabla^2 \Phi, \qquad D = \frac{1}{6}\frac{\bar{\varrho}_0^2}{\tau_0}, \tag{2'}$$

die der Gleichung (2) entspricht. Weil ψ der Bedingung

$$\int \psi^2 \, d\nabla = 1 \tag{3}$$

genügt, wobei $d\nabla$ das Volumenelement des Konfigurationsraumes bedeutet, kann man die Wellengleichung als die der Brownschen Bewegung mit imaginären D-Koeffizienten deuten. Mit Recht hat Heisenberg $\psi^2 = \psi\psi^*$ als „Wahrscheinlichkeitspaket" bezeichnet. Die „Quantenkraft", die von dem h-Term gezeigt wird, ist nichts anderes als die imaginäre D-Kraft.

Berlin, 1. Juli 1928.

Über die Bandenspektra von Aluminiumhydrid.

Von **Ernst Bengtsson** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. September 1928.)

Es wurden neue Aluminiumhydridbanden im Ultraviolett gefunden und zwei Banden λ 2229 und λ 2254 näher untersucht. Die Kombinationsbeziehungen sämtlicher Aluminiumhydridbanden wurden geprüft und ein Niveauschema gegeben. Auch die Elektronenterme und die Größen B, J und r des Moleküls wurden bestimmt. Die ultravioletten Banden treten nur bei niedrigem Druck hervor. Ein merklicher Intensitätseffekt der Banden wurde studiert.

§ 1. Das Spektrum von Aluminiumhydrid ist bereits von Howson*, Mörikofer** und Eriksson und Hulthén*** untersucht worden. Sie fanden, daß, wenn ein Aluminiumbogen in einer Wasserstoffatmosphäre brannte, ein System aus vier nach Rot abschattierten Banden bei λ 4067, λ 4241, λ 4354 und λ 4568 emittiert wird. Die Struktur dieses Bandensystems ist durch die Untersuchung von Eriksson und Hulthén endgültig festgestellt. Sie zeigten, daß die Banden aus drei Serien, P, Q und R, zusammengesetzt sind, für welche die üblichen Ansätze angenähert gelten. Durch Vergleichung gewisser Kombinationsbeziehungen konnten sie dann die Kernschwingungszahlen der Zustände feststellen und ein Niveauschema des Systems errichten.

§ 2. Um diese Arbeiten im Ultraviolett weiter zu verfolgen, wurden neue Aluminiumhydridbanden, die unter gewissen Bedingungen (siehe unten) hervortreten, näher untersucht. Die Banden sind mit dem „Hilger E. 1."-Quarzspektrographen des Instituts aufgenommen. Zwei Banden λ 2229 und λ 2254 wurden untersucht; die Messungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Wir finden, daß die Einzelbanden nur einfache P- und R-Zweige haben. In der Bande λ 2229 lassen sich beide Zweige bis an die Nullage ν_0 verfolgen.

Die Numerierung der Serien ist in Übereinstimmung mit der neuen Quantenmechanik, die die Rotationsenergie durch den Ausdruck $Bm(m+1)$ wiedergibt, so gewählt, daß $P(0)$ die Nullage ν_0 repräsentiert.

Wir machen dann den üblichen Ansatz:

$$P(m) = \nu_0 + F(m-1) - f(m),$$
$$R(m) = \nu_0 + F(m+1) - f(m),$$

* E. Howson, Astrophys. Journ. **36**, 286, 1912.
** H. Mörikofer, Diss. Basel 1924.
*** G. Eriksson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925.

Tabelle 1. AlH λ 2229.

m	R			P		
	I	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$	I	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$
0	1/2	2240,95	44 610,0			
1	1	2240,28	44 623,4	1/2	2242,25	44 584,2
2	1 1/2	2239,63	44 636,3	1	2242,85	44 572,3
3	1 1/2	2238,96	44 649,7	2	2243,45	44 560,3
4	2	2238,28	44 663,3	2	2244,06	44 548,2
5	3	2237,61	44 676,6	2	2244,64	44 536,7
6	3	2236,94	44 690,0	3	2245,23	44 525,0
7	3	2236,26	44 703,6	3	2245,80	44 513,7
8	3	2235,60	44 716,8	3	2246,39	44 502,0
9	3	2234,94	44 730,0	ü	2246,99	44 490,1
10	3	2234,28	44 743,2	3	2247,52	44 479,6
11	3	2233,63	44 756,2	3	2248,08	44 468,5
12	3	2233,00	44 768,9	3	2248,63	44 457,7
13	3	2232,39	44 781,1	3	2249,18	44 446,8
14	2	2231,79	44 793,1	3	2249,75	44 435,6
15	2	2231,24	44 804,2	3	2250,31	44 424,5
16	2	2230,71	44 814,8	3	2250,90	44 412,9
17	2	2230,21	44 824,9	3	2251,48	44 401,5
18	2	2229,77	44 833,7	3	2252,09	44 389,4
19	2	2229,37	44 841,7	3	2252,72	44 377,0
20	2 ü	2229,01	44 849,0	3	2253,38	44 364,0
21	2 ü	2228,74	44 854,4	3	2254,10	44 349,8
22	2 ü	2228,56	44 858,0	3	2254,83	44 335,5
23	2 ü	2228,56	44 858,0	3	2255,62	44 320,0
24	2 ü	2228,70	44 855,2	2	2256,61	44 300,5
25	2 ü	2229,01	44 849,0	2	2257,52	44 282,7
26	0	2229,47	44 839,7	2	2258,55	44 262,4
27				2	2259,72	44 239,5
28				ü	2261,00	44 214,5
29				1	2262,44	44 186,4

Tabelle 2. AlH λ 2254.

m	R			P		
	I	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$	I	λ_{Luft}	$\nu_{vak.}$
0	00	2256,18	44 309,4			
1	ü	2255,62	44 320,0	0	2257,40	44 285,0
2	1	2255,08	44 330,9	1	2258,07	44 271,9
3	1	2254,62	44 339,6	1 1/2	2258,75	44 258,5
4	1 1/2	2254,18	44 348,3	2	2259,47	44 244,4
5				2	2260,22	44 229,7
6				ü	2261,00	44 214,5

Bemerkung: Genauigkeit der Linien $\pm$ 0,02 Å.-E.*
I = Intensität, nach Augenmaß beurteilt. ü = überlagerte Linien.

* Die Schärfe der Linien wie die Auflösung in diesem Wellenlängenbereich (etwa 2 Å/mm) erfordert eine Genauigkeit von mindestens $\pm$ 0,01 Å.-E. Die Normalen — besonders die Eisennormalen — erlauben uns nicht, eine solche Genauigkeit zu erreichen.

worin m sowohl den Totalimpuls wie die Numerierung der Linien angibt. Die Kombinationsbeziehungen liefern dann:

$$R(m) - P(m) = F(m+1) - F(m-1) = \Delta F(m),$$
$$R(m-1) - P(m+1) = f(m+1) - f(m-1) = \Delta f(m).$$

Diese letzten Differenzen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. In diese Tabellen sind auch entsprechende Differenzen für die Banden im sichtbaren Gebiet aufgenommen, wobei die um eine Einheit höhere Numerierung der Serien von Eriksson und Hulthén berücksichtigt wird. Ein Vergleich der Werte zeigt uns, daß λ 2229, λ 4241 und λ 4067, sowie auch λ 2254 und λ 4354 demselben Endzustand des Moleküls angehören.

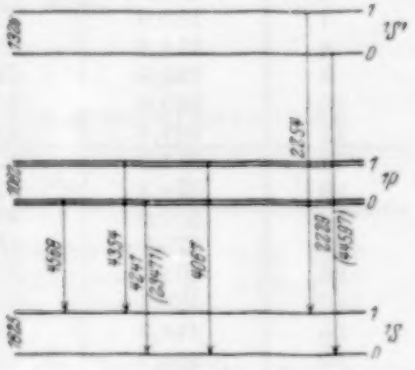


Fig. 1.

Sämtliche Aluminiumhydridbanden lassen sich so in ein System zusammenfassen

Tabelle 3. $R(m-1) - P(m+1) = \Delta f(m)$.

m	λ 2229	λ 4241	λ 4067	λ 2254	λ 4354
1	37,7	37,9	—	37,5	36,3
2	63,1	62,9	63,2	61,5	61,1
3	88,1	88,1	88,0	86,5	85,5
4	113,0	112,9	113,3	109,9	109,8
5	138,3	138,2	137,7	133,8	134,1
6	162,9	163,3	—	—	158,2
7	188,0	188,0	187,8	—	182,3
8	213,5	212,0	212,5	—	206,2
9	237,2	237,0	237,0	—	230,1
10	261,5	261,3	261,5	—	253,6
11	285,5	285,5	285,7	—	277,0
12	309,4	309,1	—	—	301,0
13	333,3	332,8	—	—	—
14	356,6	356,6	—	—	—
15	380,2	380,2	—	—	—
16	402,7	403,5	—	—	—
17	425,4	425,7	—	—	—
18	447,9	447,9	—	—	—
19	469,7	471,3	—	—	—
20	491,9	492,1	—	—	—
21	513,5	513,5	—	—	—
22	534,4	533,6	—	—	—
23	557,5	—	—	—	—
24	575,4	—	—	—	—
25	592,8	—	—	—	—
26	609,5	—	—	—	—
27	625,2	—	—	—	—

Tabelle 4. $R(m) - P(m) = \Delta F(m)$.

m	λ 2229	λ 4241	λ 4067	λ 2254	λ 4354
1	39,2	—	—	35,0	—
2	64,0	60,1	74,0	59,0	52,4
3	89,4	84,1	93,9	81,1	73,7
4	115,1	108,1	—	103.9	94,3
5	139,9	131,4	134,7	—	114,7
6	165,0	155,2	154,5	—	134,9
7	189,9	178,2	173,6	—	154,4
8	214,8	201,9	191,8	—	173,5
9	239,9	224,9	209,4	—	191,8
10	263,6	247,1	—	—	209,3
11	287,7	268,7	—	—	226,2
12	311,2	290,6	—	—	—
13	334,3	312,2	—	—	—
14	357,5	333,1	—	—	—
15	379,7	353,9	—	—	—
16	401,7	373,0	—	—	—
17	423,4	391,7	—	—	—
18	444,3	410,9	—	—	—
19	464,7	427.0	—	—	—
20	485,0	442,5	—	—	—
21	504,6	456,5	—	—	—
22	522,5	468,4	—	—	—
23	538,0	—	—	—	—
24	554,7	—	—	—	—
25	566,4	—	—	—	—
26	577,3	—	—	—	—

wie aus Fig. 1 hervorgeht. Eriksson und Hulthén führen die von ihnen gefundenen Kombinationsdefekte auf eine Differenzierung einer der beiden Zustände zurück. Wir verlegen diese Differenzierung mit Mulliken* in den Anfangszustand (^1P) der Banden. Nach seiner Systematik tritt nämlich der ^1P-Term immer als ein feines Rotationsdublett („σ-doubling“) auf. Die ultravioletten Banden, die nur einfache P- und R-Zweige zeigen, gehören nach derselben Systematik den Elektronenübergängen $^1S \rightarrow {}^1S$ an.

Die Nullagen der beiden Banden λ 4241 und λ 2229 entsprechen also den Elektronenfrequenzen des Spektrums und sind

$$^1P \rightarrow {}^1S, \qquad \nu = 23\,471,$$
$$^1S' \rightarrow {}^1S, \qquad \nu = 44\,597.$$

Über die Interkombination

$$^1S' \rightarrow {}^1P, \qquad \nu = 44\,597 - 23\,471 = 21\,126$$

wird in anderem Zusammenhang berichtet.

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 1202, 1926.

Aus dem Verlauf der Differenzen in den Tabellen 3 bis 4 lassen sich die Größe B, das Trägheitsmoment J und die Kernabstände r des Moleküls bestimmen. Für den Kernschwingungszustand $n = 0$ sind diese Werte in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Kernabstände des erregten Moleküls sowie der Verlauf der Differenzen $\Delta^2 F(m)$ lehren uns, daß im Anfangszustand der $^1S'$-Zustand die festere Molekülbindung repräsentiert. Die von Mecke* mitgeteilte Relation zwischen Trägheitsmoment und Kernschwingungsfrequenz stimmt nicht.

Tabelle 5.

Kernabstände und Trägheitsmomente des Aluminiumhydrids.

	B_0	J_0	r_0
Anfangszustand $^1S'$	6,40	$4{,}33 \cdot 10^{-40}$	$1{,}65 \cdot 10^{-8}$
„ ^1P	6,08	$4{,}56 \cdot 10^{-40}$	$1{,}69 \cdot 10^{-8}$
Endzustand ^1S	6,33	$4{,}38 \cdot 10^{-40}$	$1{,}66 \cdot 10^{-8}$

§ 3. Die Erregungsbedingungen sowie die Intensitätsverhältnisse bieten viel Interessantes. Wenn der Bogen in Wasserstoff von Atmosphärendruck brannte, traten nur die Banden im sichtbaren Gebiet hervor, bei niedrigem Druck wieder wurden auch die Banden in Ultraviolett emittiert.

Schon Mörikofer macht in seiner Dissertation eine Bemerkung über den Abschluß der Serien. Er findet, daß einmal die letzten Linien der Serien auftreten (Form I), ein andermal aber verschwinden (Form II). Eriksson und Hulthén zeigen, daß es sich hier um die diffusen nach Rot verschobenen Linien handelt und deuten dies als eine beginnende Dissoziation des Moleküls im Anfangszustand. Auch meine Platten erlauben mir den Abschluß der Serien im sichtbaren Gebiet näher zu studieren. Wir bekommen unter den von mir benutzten Erregungsbedingungen (niedrigen Druck; 0 bis 15 mm Hg) ein ganz anderes Bild von diesem Abschluß. Es zeigte sich besonders auf überexponierten Platten, daß die Serien nicht mit diffusen, sondern mit scharfen Linien großer Intensität enden. So endet der P-Zweig in der Bande λ 4241 schon mit $P(20)$, in der Bande λ 4354 mit $P(9)$, während bei Atmosphärendruck die diffusen Linien erst bei $P(23)$ bzw. $P(22)$ anfangen. Ein ähnlicher anomaler Intensitätsverlauf der Serien wurde von Mulliken** bei λ 3500 des CaH-Moleküls beobachtet, und möglicherweise

* R. Mecke, ZS. f. Phys. **32**, 823, 1925.

** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **24**, 509, 1925.

können diese Erscheinungen, wie Eriksson und Hulthén vermuten, als Unsichtbarmachung der nachfolgenden Linien wegen starker Verbreiterung gedeutet werden. Einige Platten zeigen auch Andeutungen von schwachen sehr diffusen Linien.

Im ultravioletten System dagegen sind jedenfalls solche Erscheinungen nicht so ausgeprägt, was in Übereinstimmung mit unseren Betrachtungen über Kernabstände steht.

Über eine nähere Untersuchung dieser eigentümlichen Intensitätseffekte hoffe ich in anderem Zusammenhang berichten zu können.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. M. Siegbahn, schulde ich herzlichen Dank für sein förderndes Interesse und seine große Bereitwilligkeit, mir die außerordentlichen Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung zu stellen. Jetzt wie immer bin ich Herrn Dr. E. Hulthén für wertvolle Ratschläge während der Arbeit aufrichtig dankbar.

Der Kungl. Vetenskapsakademien, die meine Arbeit durch ökonomische Unterstützung ermöglicht hat, sage ich meinen Dank.

Upsala, Physikal. Institut der Universität, August 1928.

Eine mögliche Ableitung der Planckschen Strahlungsformel.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. September 1928.)

Die Formel wird unter der Annahme abgeleitet, daß die Hohlraumstrahlung aus Wellengruppen besteht. Jede von diesen hat die Energie (2) und das Volumen (4).

Wir gehen von der folgenden Annahme aus:

1. Die Hohlraumstrahlung besteht aus lauter Wellengruppen. Jede von diesen hat eine Abgrenzung von der Größe

$$\frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} = \frac{c}{\Delta\nu}, \tag{1}$$

wo λ die (mittlere) Wellenlänge; $\Delta\lambda$, die hier einen konstanten Wert hat, ist gleich der Differenz zwischen der längsten und der kürzesten Wellenlänge.

2. Die Energie jeder Wellengruppe beträgt

$$i h \nu, \tag{2}$$

wo i eine statistische ganze Zahl bedeutet.

3. Jede Wellengruppe hat einen mittleren Querschnitt von der Größe

$$\bar{q} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} = \frac{\lambda^2}{4\pi\nu^2}. \tag{3}$$

Die erste dieser Annahmen ist eine Folgerung der klassischen Wellentheorie; wenn sich zwei oder mehrere Wellen zusammensetzen, die sich in Wellenlängen und Amplituden wenig unterscheiden, so stellt in der Tat der Ausdruck (1) die Entfernung zwischen je zwei benachbarten Energieknoten dar.

Die zweite Annahme sagt aus, daß jede Wellengruppe als eine Vereinigung der Lichtquanten betrachtet werden muß. Sie entspricht, wie mir scheint, vollkommen der Auffassung von M. Planck selbst und wurde schon mehrmals von anderen Verfassern* eingeführt.

Über die dritte Annahme will ich hier folgendes bemerken: Aus einer mechanischen Lichtquantentheorie**, die ich kürzlich systematisch

---

* A. Smekal, Enzyklopädie d. math. Wiss. V_3, Heft 6, S. 1097, Anm. 545.

** K. Schaposchnikow, Die Newtonsche Mechanik und Lichtquanten. S.-A. aus Bull. de l'instit. polyt. à Ivanowo-Vosniesensk X, 1927 (russ.). Siehe auch die kleine Mitteilung: ZS. f. Phys. **30**, 228, 1924.

dargelegt habe, folgt, daß der Querschnitt eines Lichtquants im Falle der zirkular polarisierten Welle gleich

$$q = \frac{\lambda^2}{2\pi} = \frac{c^2}{2\pi\nu^2}$$

ist. Nun hat Vrkljan* den Fall der elliptisch polarisierten Welle betrachtet. Auf Grund der Prinzipien meiner Theorie hat er gezeigt, daß die Beziehung

$$a^2 + b^2 = \frac{c^2}{\pi^2\nu^2}$$

zwischen zwei Halbachsen des elliptischen Querschnitts eines Lichtquants besteht. Mit der bekannten Beziehung

$$a^2 - b^2 = a^2\varepsilon^2,$$

wo ε die Exzentrizität ist, bekommen wir

$$q = \pi a b = \frac{c^2}{\pi\nu^2}\frac{\sqrt{1-\varepsilon^2}}{2-\varepsilon^2}.$$

Den maximalen Wert

$$q_{\max} = \frac{c^2}{2\pi\nu^2}$$

erreicht q für $\varepsilon = 0$, d. h. für die zirkular polarisierte Welle. Die minimale Größe ist

$$q_{\min} = 0.$$

Die in (3) postulierte Größe $\bar{q}$ ist ein arithmetisches Mittel zwischen den beiden.

Jetzt will ich noch darauf hinweisen, daß die Annahme (3) im wesentlichen eine Entwicklung des Gedankens von A. Einstein über gerichtete Strahlung darstellt. In der Tat kann man sich eine solche nicht vorstellen, ohne an die Querdimensionen der Strahlung zu denken.

Aus (1) und (3) folgt für das mittlere Volumen einer Wellengruppe:

$$v = \frac{c^3}{4\pi\nu^2\Delta\nu}. \tag{4}$$

Wir betrachten in einem Hohlraum einen Zylinder mit der Basis $d\sigma$ und von der Höhe $c\tau$**, der im gegebenen Zeitmoment mit unseren Wellengruppen (2) dicht ausgefüllt ist. Das Vorkommen eines solchen

---

* V. S. Vrkljan, ZS. f. Phys. **31**, 713, 1925.

** Es bedeutet hier c die Gruppengeschwindigkeit, die sich nur wenig von der Phasengeschwindigkeit unterscheidet.

Zylinders mit diesen Wellengruppen ist ein Ereignis, dessen Wahrscheinlichkeit gleich ist:

$$S_\nu^i = A e^{-\frac{i h \nu}{k T}}.$$

Für genügend lange Zeit τ tritt sicher einer der Werte von $i = 0, 1, 2 \ldots$ ein. Deswegen ist

$$A \sum_{i=0}^{i=\infty} e^{-\frac{i h \nu}{k T}} = 1,$$

und hieraus wird

$$A = 1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}}.$$

Also bekommen wir

$$S_\nu^i = \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}}\right) e^{-\frac{i h \nu}{k T}}. \tag{5}$$

Das ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Zeit τ ein Zylinder mit den Wellengruppen (2) vorkommt, der aber eine beliebige Lage haben kann, z. B. eine solche, die in der Abbildung punktiert ist.

Nun ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine Ausstrahlung in der Richtung $d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\psi$ stattfindet, gleich

$$Q_\vartheta^\psi = B \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\psi,$$

wo ϑ sich zwischen den Grenzen 0 und $\pi/2$ und ψ zwischen 0 und 2π ändert. Aus der Bedingung

$$B \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\psi = 1$$

folgert man:

$$B = \frac{1}{2\pi}.$$

Also ist

$$Q_\omega^\eta = \frac{1}{2\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\psi. \tag{6}$$

Das Multiplikationstheorem gibt uns weiter:

$$S_\nu^i Q_\vartheta^\psi$$

für die Wahrscheinlichkeit, daß eine Wellengruppe (2) in der Richtung ϑ, ψ ausgestrahlt wurde.

Die Zahl der in unserem Zylinder vorhandenen Wellengruppen ist nach (4) gleich

$$N_\nu = \frac{d\sigma c \tau}{v} = \frac{4\pi\tau\nu^2 d\sigma \Delta\nu}{c^2}. \tag{7}$$

Also erhalten wir für die Zahl der Wellengruppen, die durch die Öffnung AB (Fig. 1) von der Größe $d\sigma$ in der Zeit τ hindurchgehen:

$$N_\nu S_\nu^i Q_\vartheta^\psi \cos\vartheta.$$

Der Faktor $\cos\vartheta$, der hier vorkommt, ist durch die Tatsache bedingt, daß die wirkliche Ausstrahlung nur durch den Flächenraum $d\sigma\cos\vartheta$ stattfindet.

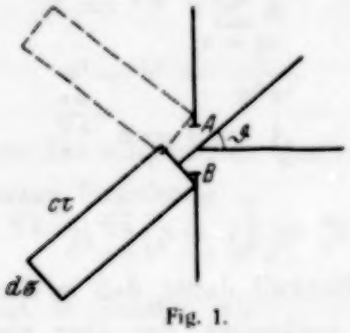


Fig. 1.

Jede Wellengruppe hat die Energie (2), deswegen ist die in der Zeit τ in der Richtung ϑ, ψ ausgestrahlte Energie von der Frequenz ν gleich

$$E_\nu \tau\, d\omega\, \Delta\nu = N_\nu Q_\vartheta^\psi \cos\vartheta \sum_{i=0}^{i=\infty} S_\nu^i\, i\, h\nu.$$

Setzt man hier (5), (6) und (7), so ergibt sich leicht

$$E_\nu \tau\, d\omega\, \Delta\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{\Delta\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tau \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\psi$$

mit

$$E_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{\Delta\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Iwanowo-Wosnessensk, Polytechn. Institut, September 1928.

Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Steinke.

Von **Werner Kolhörster** in Berlin-Friedenau.

(Eingegangen am 15. September 1928.)

Herr Steinke hatte bereits vor einiger Zeit den letzten Abschnitt seiner Abhandlung* in etwas längerer Ausführung gesondert zum Druck eingereicht. Um meine Antwort darauf gleichzeitig zu bringen, stellte mir damals die Redaktion den Fahnenabzug freundlichst zur Verfügung und legte meine Erwiderung Herrn Steinke zur Kenntnisnahme vor. Daraufhin zog Herr Steinke sein bereits gesetztes Manuskript damals zurück. Da es nunmehr im wesentlich gleichen Sinne als besonderer Abschnitt einer neuen Arbeit* trotzdem erschienen ist, bin ich gezwungen, meine damalige Erwiderung in der Herrn Steinke vorgelegten Form zu veröffentlichen, um zu zeigen, daß Herr Steinke über meine Gründe genügend unterrichtet war. Wenn Herr Steinke auch jetzt noch von „anscheinend entgangen", „übersehen", „bedauerlichem Irrtum" schreibt, so muß ich mir eine besondere Antwort auf diese seine jetzigen Ausführungen versagen.

1. Der Annahme des Herrn Steinke, ich hätte seine Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für Luft (S. 596—598, Tabelle 8 und Fig. 18 und 19)** übersehen, muß ich widersprechen. Zunächst sei festgestellt, daß weder im Text (S. 596—598), noch in Tabelle 8, noch in Fig. 18 eine eindeutige Zahlenangabe für μ Luft zu finden ist. Auch der nunmehr von Herrn Steinke zum ersten Male angeführte Wert von $0{,}055\,\mathrm{cm}^{-1}$ kommt nirgends in der Arbeit vor, und in Fig. 19, die sich im wesentlichen auf Absorption an Blei bezieht, stehen je zwei Werte für den Absorptionskoeffizienten. Ich mußte daher, um zu einer eindeutigen Zahlenangabe zu gelangen, nach vergeblichem Suchen selber rechnen.

2. Von dieser Rechnung habe ich in meiner kurzen Notiz nur die Ergebnisse ohne Reststrahlung veröffentlicht, einmal, weil die Werte mit und ohne diese Korrektur sich nicht wesentlich unterschieden, zweitens, weil die Reststrahlung der Apparatur, was ja Herr Steinke auch jetzt wieder betont, damals noch nicht endgültig festgelegt war. Die Gegenüberstellung am Schlusse zeigt, daß zumindest eine bei all den Unsicher-

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

** ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927.

heiten der Bestimmung von Schwächungskoeffizienten genügende Übereinstimmung mit und ohne diese Korrektur sich ergibt.

Von einem bedauerlichen Irrtum, wie Herr Steinke meint, kann also nicht die Rede sein.

3. Wenn schließlich Herr Steinke schreibt, ich „übersehe, daß der durch die 20 cm Pb gehende und unvermindert bleibende harte Anteil der Höhenstrahlung (etwa 0,75 J) noch in Abzug zu bringen ist", so trifft auch diese Behauptung nicht zu, da ich anderer Meinung über diese Annahme bin.

Denn wenn sich nach der von mir diskutierten einfachen Erklärung des Barometereffekts Ionisationsschwankungen noch nach Durchsetzen von 760 mm Hg Äquivalent entsprechend 1152 mm Pb Äquivalent mit aller Deutlichkeit zeigen, so sind diese auch bei $1152 + 200 = 1352$ mm Pb Äquivalent noch nicht als völlig ausgeschlossen zu betrachten. Überdies würden sich mit der Annahme des Herrn Steinke noch größere Absorptionskoeffizienten errechnen, wie die Zusammenstellung zeigt.

Auch dies Ergebnis scheint daher mehr gegen als für die Annahme des Herrn Steinke zu sprechen.

Es bleiben daher die Folgerungen in meiner Notiz, insbesondere daß die Bedingungen einer Absorptionsmessung bei rund 76 cm Hg Abblendung entsprechen dürften und trotz dieser Schichtdicke einen Absorptionskoeffizienten ergeben, wie er (nach Steinke) bei Abblendung durch Blei nur in den ersten Zentimetern auftreten sollte, bestehen:

	I.		II.		III.	
740 mm Hg . .	1,891 J	— 0,5 J	Reststr. 1,391 J	— 0,75 J	Seitenstr.	0,641 J
750 mm Hg . .	1,826 J	— 0,5 J	„ 1,326 J	— 0,75 J	„	0,576 J
760 mm Hg . .	1,762 J	— 0,5 J	„ 1,262 J	— 0,75 J	„	0,512 J
770 mm Hg . .	1,700 J	— 0,5 J	„ 1,200 J	— 0,75 J	„	0,450 J

	I.	II.	III.
μ Hg	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}	$4{,}9 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}	$11{,}8 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}
μ Pb	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}	$4{,}1 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}	$9{,}8 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}
μ H_2O . . .	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}	$8{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}
μ Luft . . .	$0{,}35 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}	$0{,}47 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}

Autorenregister.

Arkel, A. E. van und Bruggen, M. G. van. Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium. II. S. 520.

— und Ploos van Amstel, J. J. A. Rekristallisationserscheinungen beim Zinn. S. 534.

Atkinson, R. d' E. Über Wiedervereinigung positiver Ionen mit freien Elektronen. S. 188.

Auwers, O. v. Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichelektrische Empfindlichkeit von Kohle. S. 618.

— und Weinnoldt, H. Über die Theorie der Heuslerschen Legierungen. Bemerkung zu der gleichlautenden Arbeit von A. Kussmann und B. Scharnow. S. 754.

Bakker, C. J., Bruin, T. L. und Zeeman, P. Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II). S. 114.

Basart, J. C. M. s. Burgers.

Becker, Karl. Die Kristallstruktur und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient der Wolframcarbide. S. 481.

Bengtsson, Ernst. Über die Bandenspektra von Aluminiumhydrid. S. 889.

Born, M. und Fock, V. Beweis des Adiabatensatzes. S. 165.

Bothe, W. Bemerkung über die Reichweite von Atomtrümmern. S. 613.

Brück, Hermann. Über die wellenmechanische Berechnung von Gitterkräften und die Bestimmung von Ionengrößen, Kompressibilitäten und Gitterenergien bei einfachen Salzen. S. 707.

Bruggen, M. G. s. van Arkel.

Bruin, T. L. de. Über das Funkenspektrum des Argons. II. S. 108.

— s. Bakker.

Burger H. C. und Cittert, P. H. van. Verbreiterung von Spektrallinien durch Selbstabsorption. S. 638.

— s. Ornstein.

Burgers, W. G. und Basart, J. C. M. Rekristallisation von Aluminium-Einkristallen. I. Über die Orientierung der Kristalle, welche sich durch Bearbeitungsrekristallisation nach schwacher Deformation bilden. S. 545.

Carrelli, A., Pringsheim, Peter und Rosen, B. Über den Ramaneffekt an wässerigen Lösungen und über den Polarisationszustand der Linien des Ramaneffekts. S. 511.

Cittert, P. H. van s. Burger.

Deaglio, R. Einfluß der Wasserhäute auf den Voltaeffekt. S. 279.

Delbrück, M. Ergänzung zur Gruppentheorie der Terme. S. 181.

Eggert, J. und Noddack, W. Über die Quantenausbeute bei der Wirkung von Röntgenstrahlen auf Silberbromid. II. S. 796.

Ekefors, Erik. Das Spektrum von Al im extremen Ultraviolett. S. 471.

Elert, W. Über das Schwingungs- und Rotationsspektrum einer Molekel vom Typus CH_4. S. 6.

Erbacher, Otto und Philipp, Kurt. Trennung und Reindarstellung von Radium D, Radium E und Polonium (Radium F). S. 309.

Fock, V. s. Born.

Forró, Magdalena. Über die Dispersion von Luft und Kohlendioxyd in dem Wellenlängenintervall von 600 bis 60 m. S. 374.

Fréedericksz, V. und Schechter, A. Notiz zur Frage nach der Berechnung der Aberration und der Parallaxe in

Einsteins, de Sitters und Friedmanns Welten in der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 584.

Frenkel, J. Über die elektrische Oberflächenschicht der Metalle. S. 232.

Fues, E. Das Vektorgerüst des Atoms nach der Quantenmechanik. S. 817.

Gamow, G. Zur Quantentheorie des Atomkernes. S. 204.

Geel, W. C. van. Die Intensitäten „verbotener" Linien im Magnetfeld. S. 51.

Gleich, G. von. Zur Lichtablenkung in der Nähe der Sonne. S. 740.

Grüneisen, E. Zum Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz. Versuch einer Deutung der isothermen Geraden. S. 652.

Gyulai, Z. und Hartly, D. Elektrische Leitfähigkeit verformter Steinsalzkristalle. S. 378.

Hartly, D. s. Gyulai.

Heitler, W. Zur Gruppentheorie der Wechselwirkung von Atomen. S. 805.

Hiedeman, E. Berichtigung. S. 308.

Hund, F. Bemerkung über die Eigenfunktionen des Kugelkreisels in der Quantenmechanik. S. 1.

— Zur Deutung der Molekelspektren. IV. S. 759.

Hylleraas, Egil A. Homöopolare Bindung beim angeregten Wasserstoffmolekül. S. 150.

Jazyna (Jacyno), Witold. Über den Umkehrpunkt zweiter Ordnung. (Bestimmung von T_0-Werten.) S. 292.

Jeżewski, Mieczysław. Über den Einfluß des elektrostatischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante der Körper in nematischer Phase (flüssige Kristalle). S. 159.

Kapuscinski, W. s. Ornstein.

Kirsch, Gerhard und Pettersson, Hans. Über die Ausbeute bei Atomzertrümmerungsversuchen. S. 669.

Klemperer, Otto. Über die Einsatzspannung des Geigerschen Spitzenzählers. S. 341.

Kniepkamp, Heinrich. Über die Verwendbarkeit der Resonanzmethode zur Messung von Dielektrizitätskonstanten leitender Flüssigkeiten. S. 95.

Koenigsberger, J. Über die Umladung von Kanalstrahlen und den Einfluß naher Metallwände. S. 565.

Körösy, Franz v. Durchgang langsamer Elektronen durch Edelgase. S. 420.

Kolhörster, Werner. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Steinke. S. 899.

Kühl, A. Zur visuellen Leistung von Fernrohren. S. 429.

Kusnezow, W. D. Innere Reibung und Fließgrenze für Blei. S. 239.

Kussmann, A. und Scharnow, B. Notiz zu obiger Bemerkung. S. 757.

Lasareff, P. und Pavlov, P. Über die Anwendung des Nernstschen Gesetzes der Reizung auf die hemmende Wirkung der Nerven. S. 842.

Lessheim, Hans. Zur Quantentheorie der Molekülbildung. S. 828.

Lorenz, Egon. Über die Intensität der Röntgenspektrallinien, insbesondere der K-Serie des Aluminiums, in Abhängigkeit von der Röhrenspannung. S. 71.

Masima, M. und Sachs, G. Leitfähigkeit und Kaltverformung. S. 321.

Maslakowez, I. Zur Lichtabsorption in Kristallen bei spurenweiser Anwesenheit von Fremdionen. S. 696.

Nagy, Joseph. Untersuchungen über die Atomebenenabstände der Gipskristalle. S. 410.

Neumann, J. v. und Wigner, E. Zur Erklärung einiger Eigenschaften der Spektren aus der Quantenmechanik des Drehelektrons. S. 844.

—, W. Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz. S. 355.

Noddack, W. s. Eggert.

Oldenberg, O. Über ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung. S. 605.

Ornstein, L. S., Burger, H. C. und Kapuscinski, W. Das Entstehen des He-Spektrums bei elektrischer Anregung. S. 34.

Pavlov, P. s. Lasareff.

Perucca, Eligio. Ein gründliches Experiment über die Kontakttheorie der Triboelektrizität. — Voltaeffekt erster Art und elektrische Doppelschichten beim Kontakt. S. 268.

Petrikaln, A. Über den Ursprung des Lumineszenzleuchtens des Phosphors. S. 395.
Pettersson, Hans s. Kirsch.
Philipp, Kurt s. Erbacher.
Ploos van Amstel, J. J. A. s. Arkel.
Pokrowski, G. I. Zur Frage nach einer oberen Grenze für die Energiedichte. S. 730.
— Zur Frage nach der Struktur der Zeit. S. 737.
Predwoditelew, A. Über die absoluten Geschwindigkeiten der H_2O-Moleküle, welche bei der Dehydratation von Kristallhydraten herausfliegen. II. S. 136.
Pringsheim, Peter s. Carrelli.
Raschevsky, N. v. Über Gleichgewichte in Systemen, welche flächenhaft verteilte Phasen enthalten, im Zusammenhang mit der Frage nach der spontanen Oberflächenvergrößerung von mikroskopischen Gebilden. S. 571.
Rosen, B. s. Carrelli.
Rüchardt, E. Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit des Herrn J. Koenigsberger. S. 570.
Sachs, G. s. Masima.
Schaposchnikow, K. Eine mögliche Ableitung der Planckschen Strahlungsformel. S. 895.
Scharnow, B. s. Kussmann.
Schechter, A. s. Fréedericksz.
Schneider, W. Prüfung einiger Kristallarten auf piezoelektrischen Effekt. S. 263.
Schweikert, G. Über eine allgemeine physikalische Methode zur Zurückführung partieller Differentialgleichungen auf gewöhnliche. S. 413.
Shoji, Hikoroku. Über den Bauschingereffekt. S. 728.
Sizoo, G. J. Über den Zusammenhang zwischen Korngröße und magnetischen Eigenschaften bei reinem Eisen. S. 557.
Skaupy, F. Strahlungsschutz und ökonomische Lichterzeugung. S. 388.
Sommer, L. A. Die quantentheoretische Deutung der grünen Nordlichtlinie auf Grund interferometrischer Zeemaneffektmessung. S. 451.
Strum, L. Über eine mögliche Verallgemeinerung der Planckschen Strahlungsformel. S. 287.
Stuart, H. A. Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen. II. Ergebnisse für Äthyläther, Methyläther, Äthylenoxyd und Aceton. S. 490.
Takeuchi, Tokio. Eine neue Deutung der Wellengleichung der Materie. S. 887.
Waller, Ivar. Über eine verallgemeinerte Streuungsformel. S. 213.
Wataghin, G. Versuch einer korpuskularen Theorie der Interferenz und Beugung. S. 593.
Weinnoldt, H. s. Auwers.
Weizel, Walter. Über das Bandenspektrum des Heliums. S. 328.
Wigner, E. s. Neumann.
— und Witmer, E. E. Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik. S. 859.
Wisniewski, Felix Joachim v. Die Fortpflanzung des Lichtes durch fremde Kraftfelder. II. S. 443.
Witmer, E. E. s. Wigner.
Zahn, H. Über das Leitvermögen von starken Elektrolyten für Hochfrequenzströme. S. 350.
Zeeman, P. s. Bakker.
Zwaan, A. Intensitätsberechnungen beim beginnenden Paschen-Backeffekt. S. 62